

Dilatometrische Untersuchungen an den Schwere-Fermionen-Verbindungen (UTh)Be₁₃ und CeNi₂Ge₂

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

von

Frank Kromer
geboren am 16. Januar 1970 in Wiesbaden

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR CHEMISCHE PHYSIK FESTER STOFFE, DRESDEN
2000

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Messgröße, Messprinzip und Phasenübergänge	5
2.1	Die Messgröße: Thermischer Ausdehnungskoeffizient	5
2.2	Das Messprinzip: Kapazitives Dilatometer	8
2.3	Phasenübergänge	9
3	Entwicklung einer Magnetostruktionsmesszelle und erste Testmessungen	12
3.1	Motivation	12
3.2	Die Messzelle	13
3.3	Testmessungen	18
4	Schwere-Fermionen-Systeme	22
4.1	Einführung	22
4.2	Quantenkritisches Verhalten	26
4.3	Supraleitung	29
4.4	Koexistenz von Supraleitung und Magnetismus	32
5	Nicht-Fermiflüssigkeits-Verhalten in CeNi_2Ge_2	34
5.1	Einführung	34
5.2	Probencharakterisierung	36
5.3	Messergebnisse - Thermische Ausdehnung	37
5.4	Analyse und Diskussion	41
5.4.1	Thermodynamische Größen	41
5.4.2	Transport: elektrischer Widerstand	43
5.4.3	Diskussion der NFF-Effekte	45
5.4.4	„Upturn“-Verhalten	48
6	Der Schwere-Fermionen-Supraleiter UBe_{13}	51
6.1	Einführung	51
6.2	Energieskalen	52
6.2.1	Kristallfeldaufspaltung	52

6.2.2	Schweres-Fermionen-Verhalten: dipolare vs quadrupolare Kondoabschirmung	53
6.2.3	Magnetische Korrelationen	56
6.2.4	Das „2K-Maximum“	57
6.2.5	Supraleitung	57
6.3	Klassifizierung der Kristalle	59
6.4	Messergebnisse	60
6.4.1	Der normalleitende Zustand	61
6.4.2	Der supraleitende Zustand	62
6.5	Analyse und Diskussion	66
6.5.1	Der normalleitende Zustand	66
6.5.2	Der supraleitende Zustand	73
6.6	Ergänzungen	78
6.6.1	UBe ₁₃ -Proben mit niedrigem T_C : L-Typ-Kategorie	78
6.6.2	Magnetische Ordnung in UBe ₁₃ bei $T \approx 9K$?	84
7	Die Dotierungsreihe U_{1-x}Th_xBe₁₃	87
7.1	Einleitung	87
7.2	Grundzustand des Uran in (UTh)Be ₁₃	90
7.3	Probencharakterisierung	91
7.4	Messergebnisse und Analyse, $x \leq 0,03$	92
7.4.1	Übersicht	92
7.4.2	U _{0.99} Th _{0.01} Be ₁₃	94
7.4.3	U _{0.983} Th _{0.017} Be ₁₃	98
7.4.4	U _{0.9815} Th _{0.0185} Be ₁₃	99
7.4.5	U _{0.978} Th _{0.022} Be ₁₃	101
7.4.6	U _{0.97} Th _{0.03} Be ₁₃	103
7.4.7	Zusammenfassung der Ergebnisse für $x \leq 0,03$	105
7.5	Messergebnisse und Analyse, $x \geq 0,03$	107
7.5.1	Übersicht	107
7.5.2	U _{0.962} Th _{0.038} Be ₁₃	109
7.5.3	U _{0.957} Th _{0.043} Be ₁₃	111
7.5.4	U _{0.9545} Th _{0.0455} Be ₁₃ ($\approx x_{c2}$)	113
7.5.5	U _{0.948} Th _{0.052} Be ₁₃ ($> x_{c2}$)	115
7.6	Entwicklung charakteristischer Größen und Strukturen als Funktion von x . . .	116
7.6.1	Kritische Magnetfelder	116
7.6.2	Irreversibles Ausdehnungsverhalten für $B > 0$	118
7.6.3	T - x -Diagramm	121

7.6.4	Der negative Beitrag in der thermischen Ausdehnung α_n	122
7.6.5	Der Phasenübergang in den supraleitenden Zustand bei T_c und T_{c1} . .	124
7.6.6	Druckabhängigkeiten kritischer Temperaturen	124
7.6.7	Das „2K-Maximum“ bei T_{\max}	126
7.7	Diskussion	129
7.7.1	Die Natur des Phasenübergangs bei T_{c2}	129
7.7.2	T_{\max} : Eine zweite Energieskala bei tiefen Temperaturen	133
8	Zusammenfassung	136

1. Einleitung

In dieser Arbeit werden Fragestellungen aus zwei aktuellen Problemkreisen der elektronisch hochkorrelierten Materialien untersucht. Dem unkonventionellen supraleitenden Zustand sowie dessen Wechselspiel mit magnetischen Effekten gelten die Arbeiten am Schwere-Fermionen-System URu_2Si_2 sowie der Dotierungsreihe $(\text{U}_{1-x}\text{Th}_x)\text{Ru}_2\text{Si}_2$. Sogenanntes Nicht-Fermiflüssigkeits-Verhalten steht im Zentrum der Untersuchungen an der Schwere-Fermionen-Verbindung CeNi_2Ge_2 .

Schwere-Fermionen-Systeme besitzen eine gitterperiodische Anordnung von zumeist Cer- bzw. Uran-Atomen. Ihre Tieftemperatureigenschaften sind durch die Wechselwirkung lokalisierter f-Momente mit den (delokalisierten) Leitungselektronen bestimmt. Zunächst wird das bei hohen Temperaturen stabile magnetische Moment mit sinkender Temperatur zunehmend reduziert, so dass ein unmagnetischer Singulett-Grundzustand entsteht. Hierfür wird eine magnetische Spin-Flip-Streuung der Leitungselektronen an den 4f- bzw. 5f-Elektronen verantwortlich gemacht, wobei die spinpolarisierten Leitungselektronen die lokalisierten Momente in einer Art umgebender „Wolke“ abschirmen. Dieses Verhalten kann mittels des Kondomodells beschrieben werden¹ [Kondo 64]. Auf Grund der hohen Konzentration magnetischer Ionen muss in den Schwere-Fermionen-Systemen die RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida)-Wechselwirkung, eine indirekte Austauschwechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten, berücksichtigt werden. Diese favorisiert die Ausbildung eines Néel-Grundzustands mit einer langreichweitigen antiferromagnetischen (afm) Ordnung und steht mit dem beschriebenen Kondoverhalten in Konkurrenz.

Sind bei hinreichend tiefen Temperaturen die magnetischen Momente weitgehend abgeschirmt, so lassen sich die elementaren Anregungen (Quasiteilchen) dieses komplexen Systems im Rahmen einer Landau-Fermiflüssigkeits-Theorie beschreiben. Diese Quasiteilchen weisen stark renormierte Eigenschaften auf, so erscheinen die Massen der Quasiteilchen um ein- oder zwei Größenordnungen gegenüber der Masse freier Elektronen erhöht.

¹Eine Übertragung des von J. Kondo entwickelten Modells weniger magnetischer Störstellen in einer unmagnetischen Umgebung auf den Fall einer gitterperiodischen Anordnung der magnetischen Ionen, dem sog. Kondo-Gitter, kann einige der in Schwere-Fermionen-Verbindungen auftretenden Effekte erklären, nicht jedoch die auf Kohärenz der Ladungsträger beruhenden Phänomene.

Die Bildung der schweren Quasiteilchen, das Verschwinden des effektiven f-Moments und die mögliche Ausbildung einer kohärenten Fermiflüssigkeit zeigen, dass mit sinkender Temperatur lokale magnetische in itinerante elektronische Freiheitsgrade übertragen werden. Die bei hohen Temperaturen lokalen f-Elektronen bekommen dadurch bei tiefen Temperaturen einen partiell itineranten Charakter.

In einer Fermiflüssigkeit gibt es Restwechselwirkungen zwischen den Quasiteilchen. Dementsprechend können in vielen Schwere-Fermionen-Systemen Phasenübergänge des itineranten Elektronensystems beobachtet werden, meist in einen antiferromagnetischen oder sogar in einen supraleitenden Zustand. In manchen Verbindungen können auch beide Phasenübergänge auftreten.

Da Supraleitung in konventionellen BCS-Systemen² bereits durch Dotierung geringer Mengen magnetischer Ionen vollständig unterdrückt werden kann, war die Entdeckung von Supraleitung in Schwere-Fermionen-Verbindungen mit ihrer hohen Konzentration magnetischer Ionen sehr überraschend [Steglich 79]. Die Frage nach Konkurrenz und Koexistenz von Magnetismus und Supraleitfähigkeit, insbesondere aber die Hypothese, dass ähnlich der Superfluidität in ³He eine magnetische Kopplungen die attraktive Wechselwirkung zwischen den Bestandteilen eines Cooperpaars bedingt und somit der Magnetismus die Supraleitung erst ermöglicht, ist seitdem Gegenstand intensiver Forschung.

Ebenfalls in Analogie zu ³He werden in den Schwere-Fermionen-Systemen die Existenz unterschiedlicher supraleitender Phasen in Abhängigkeit der äußeren Parameter Temperatur und Magnetfeld diskutiert. So werden z.B. in der Verbindung UPt₃, in der die Supraleitung aus einem wohl ausgebildeten Fermiflüssigkeits-Zustand heraus auftritt, drei supraleitende Phasen gefunden, die unterschiedlichen Symmetrien des Ordnungsparameters (Anregungslücke über der Fermifläche) zugeschrieben werden.

Manche Schwere-Fermionen-Verbindungen zeigen jedoch bis zu tiefsten Temperaturen keinen Übergang in einen kohärenten Fermiflüssigkeits-Zustand. Als Ursache dieses Nicht-Fermiflüssigkeits(NFF)-Verhaltens werden Einzelioneneffekte, aber auch kooperative Phänomene wie die Ausbildung langreichweitiger und langlebiger magnetischer Spinfluktuationen diskutiert. Diese kritischen Fluktuationen sind auch für $T \rightarrow 0$ existent, und man erwartet sie dort, wo die Néel-Temperatur T_N einer antiferromagnetischen (afm) Ordnung als Funktion eines Kontroll-

²Hier sind Supraleiter mit einem Spin-Singulett-Zustand des Cooperpaars ($S=L=0$) sowie einer Elektron-Phonon-Kopplung als Ursache der attraktiven Wechselwirkung gemeint. In vielen Fällen ist eine Beschreibung im Rahmen einer mikroskopischen Theorie, der nach Bardeen, Cooper und Schrieffer benannten BCS-Theorie möglich. Diese Theorie beruht auf der Paarhypothese, wonach durch eine schwache attraktive Wechselwirkung (Paarpotential) zwei Fermionen zu einem Cooperpaar gebunden werden. Auf Grund des Pauli-Prinzips korrelieren diese Paare zu einer starren Paargesamtheit. Beruht der Paarungsmechanismus auf der Elektron-Phonon-Kopplung, so kann das Paarpotential in erster Näherung als konstant angesehen werden.

parameters g gerade zu $T=0$ unterdrückt wird. Der dann bei $T_N(g_c)=0$, dem quantenkritischen Punkt, als Funktion von g auftretende Phasenübergang wird als Quantenphasenübergang bezeichnet. Im Fall der hier diskutierten Systeme gibt der Kontrollparameter die Hybridisierungsstärke zwischen den f-Zuständen und den Leitungselektronenzuständen an und wird experimentell durch äußeren Druck, Dotierung oder Magnetfeld beeinflusst³. Quantenkritisches Verhalten äußert sich in einer kritischen Überhöhung der Quasiteilchenmasse sowie des Streuquerschnitts der Quasiteilchen-Quasiteilchen-Streuung.

In einem ersten experimentellen Abschnitt dieser Arbeit wird die Entwicklung einer Vorrichtung zur Messung des magnetostriktiven Verhaltens von Festkörpern im Millikelvinbereich beschrieben.

Der zweite Abschnitt dieser Arbeit gilt der Untersuchung von Nicht-Fermiflüssigkeits-Verhalten. Für CeNi_2Ge_2 existieren deutliche Hinweise darauf, dass sich das System in der Nähe einer magnetischen Instabilität befindet und somit für $T \rightarrow 0$ quantenkritisches Verhalten erwartet werden kann. Die aus den theoretischen Modellvorstellungen wie dem eines „nearly antiferromagnetic Fermi liquid“ ableitbaren charakteristischen Temperaturabhängigkeiten in den thermodynamischen und den Transportgrößen können für CeNi_2Ge_2 an einem System mit hoher kristalliner Güte überprüft werden. Weder hoher äußerer Druck, der eine thermodynamische Analyse erschwert, noch Dotierung, die durch die eingebrachte Unordnung die NFF-Eigenschaften verändern (oder gar erst induzieren) könnte, sind notwendig, um mit CeNi_2Ge_2 ein System nahe des quantenkritischen Bereichs zu studieren.

Der dritte Teil dieser Arbeit behandelt Untersuchungen des Schwere-Fermionen-Systems $(\text{UTh})\text{Be}_{13}$. Aus einem inkohärenten Zustand heraus bildet sich in UBe_{13} unterhalb von $T_c \approx 0,9\text{K}$ eine supraleitende Phase aus. Substituiert man wenige at.% des Uran durch Thorium, so beobachtet man in $\text{U}_{1-x}\text{Th}_x\text{Be}_{13}$ einen nichtmonotonen Verlauf von $T_c(x)$ und das Auftreten eines weiteren Phasenübergangs innerhalb des supraleitenden Zustands. In Analogie zu UPt_3 wurde dies als Übergang in eine andere supraleitende Phase interpretiert und gilt bisher neben der charakteristischen Temperaturabhängigkeit verschiedener thermodynamischer Größen und Ergebnissen tunnelspektroskopischer Messungen an UBe_{13} als deutlicher Hinweis auf einen ungewöhnlichen supraleitenden Zustand mit anisotroper Ordnungsparametersymmetrie. Neben dem Übergang in eine andere supraleitende Phase wird alternativ auch die Ausbil-

³Im Unterschied zu den Kondo-Gittern auf Cer-Basis ist in den Uran-Systemen eine Charakterisierung des Grundzustandsverhaltens in Abhängigkeit eines einzigen Parameters g oftmals nicht möglich. Die im Vergleich zu den 4f-Orbitalen des Cer räumlich stärker ausgedehnten 5f-Zustände des Uran können zu einem komplizierten Verhalten führen. So wird für UPd_2Al_3 ein Zweibandmodell mit unterschiedlich stark lokalisierten 5f-Zuständen diskutiert [Caspary 93, Steglich 96].

dung einer langreichweitigen antiferromagnetischen Ordnung (Spindichtewelle) diskutiert, die bei tiefen Temperaturen mit dem supraleitenden Zustand koexistiert. Auch diese Interpretationsmöglichkeit weist allerdings auf eine anisotrope Ordnungsparametersymmetrie und damit auf einen ungewöhnlichen supraleitenden Zustand hin. Die in dilatometrischen Messungen sehr ausgeprägte Struktur der Phasenübergänge in $\text{U}_{1-x}\text{Th}_x\text{Be}_{13}$ erlaubt es, diese als Funktion der Thoriumkonzentration zu verfolgen und mögliche Wechselbeziehungen der einzelnen Phasen mit Eigenschaften des normalleitenden Zustands aufzufinden.

2. Messgröße, Messprinzip und Phasenübergänge

2.1 Die Messgröße: Thermischer Ausdehnungskoeffizient

Der thermische Ausdehnungskoeffizient β ist eine thermodynamische Messgröße und beschreibt die auf das Probenvolumen normierte Volumenänderung bezogen auf eine Änderung der Temperatur. Der thermische Ausdehnungskoeffizient ist gegeben durch

$$\beta = \frac{1}{V(T)} \cdot \left(\frac{\partial V(T)}{\partial T} \right)_p$$

und leitet sich aus dem thermodynamischen Potential F , der Freien Helmholtz Energie, her. Mit dem totalen Differential von F ¹

$$dF = -SdT - pdV$$

und unter Einbeziehung der thermodynamischen Potentiale $\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p$ und $\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S$ folgt für den Volumenausdehnungskoeffizienten β :

$$\begin{aligned} \beta(T) &= \frac{1}{V(T)} \cdot \left(\frac{\partial V(T)}{\partial T} \right)_p = \underbrace{-\frac{1}{V(T)} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T}_{\kappa_T} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \\ &= \kappa_T \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left(\left(-\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \right)_V = -\kappa_T \cdot \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \end{aligned}$$

bzw. in Abhängigkeit der Entropie S :

$$\beta(T) = \kappa_T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (2.1)$$

wobei κ_T die isotherme Kompressibilität beschreibt, die in guter Näherung als temperaturunabhängig angenommen werden kann.

¹Die Teilchenzahl sei konstant, d.h. $dN=0$.

Betrachtet man den Gesamthamiltonoperator eines Festkörpers, so lässt sich dieser in einzelne additive Komponenten zerlegen. Die für die thermische Ausdehnung relevanten Beiträge sind insbesondere der Gitteranteil, der elektronische Anteil, magnetische Beiträge sowie alle anderen Effekte, deren Entropie volumenabhängig ist. Mit Hilfe der Zustandssumme eines Festkörpers lässt sich zeigen, dass auch die Gesamtentropie in gleicher Weise additiv ist.

Dies bedeutet nach Gleichung 2.1, dass auch der Volumenausdehnungskoeffizient aus einzelnen Summanden besteht.

$$\begin{aligned}\beta &= \beta_{\text{Gitter}} + \beta_{\text{Elektronen}} + \beta_{\text{magnetisch}} + \dots \\ &= \sum_i \beta_i(T) = \kappa_T \sum_i \left(\frac{\partial S_i}{\partial V} \right)_T\end{aligned}$$

Ein Vergleich mit der spezifischen Wärme C_V zeigt, dass beide Größen durch ihren Zusammenhang mit der Entropie ähnliche Abhängigkeiten in ihren Komponenten aufweisen.

$$C_i = T \cdot \left(\frac{\partial S_i}{\partial T} \right)_V$$

Zwischen Ausdehnungskoeffizient und spezifischer Wärme ergibt sich dann folgende Proportionalität :

$$\begin{aligned}\beta(T) &= \kappa_T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = -\kappa_T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \\ &= -\kappa_T \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_V \cdot \frac{1}{T} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = -\kappa_T C_V \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial \ln T}{\partial \ln V} \right)_S\end{aligned}$$

Mit der Definition des Grüneisenparameters als der Volumenabhängigkeit einer charakteristischen Temperatur T^*

$$\Gamma = - \left(\frac{\partial \ln T^*}{\partial \ln V} \right)_S$$

und der molaren spezifischen Wärme $C_{V,\text{mol}}$ ergibt sich dann

$$\beta(T) = \frac{\kappa_T \cdot \Gamma}{V_{\text{mol}}} \cdot C_{V,\text{mol}}$$

Ist das physikalische System für einen gegebenen Temperaturbereich nur durch eine einzige Energieskala und somit einen einzigen Grüneisenparameter bestimmt, so ergibt sich für diesen Bereich eine direkte Proportionalität zwischen dem Ausdehnungskoeffizienten und der spezifischen Wärme.

Schreibt man den Ausdruck für den Grüneisenparameter so um, dass die Entropieabhängigkeit deutlich wird, so erhält man

$$\Gamma_i = \frac{\left(\frac{\partial S_i}{\partial \ln V} \right)_T}{C_i}.$$

Auch der Grüneisenparameter lässt sich also in einzelne Beiträge zerlegen, wobei der Gesamtgrüneisenparameter sich aus der mit den Wärmekapazitäten gewichteten Summe ergibt.

$$\Gamma = \frac{\sum_i \Gamma_i C_i}{\sum_i C_i}$$

Bei mehreren relevanten Energieskalen ist der Messung immer nur ein gemittelter, effektiver Grüneisenparameter $\Gamma_{\text{eff}} \sim \beta(T)/C(T)$ zugänglich. In verschiedenen Temperaturbereichen sind die einzelnen Beiträge jedoch unterschiedlich stark ausgeprägt. Zu höheren Temperaturen dominiert meist der Gitteranteil ($C \approx C_{\text{Gitter}}$), während in Metallen für tiefe Temperaturen meist der elektronische Beitrag vorherrschend ist ($C \approx C_{\text{Elektronen}}$).

Für Metalle erhält man unter Verwendung des Debye-Modells einen Grüneisenparameter des Gitters von $\Gamma_{\text{Gitter}} = -\frac{\partial \ln \theta_D}{\partial \ln V}$ [Ziman 75], der zwischen 1 und 2 liegt. Der Beitrag freier Elektronen lässt sich in guter Näherung zu $\frac{2}{3}$ [Ashcroft 76] angeben. Der elektronische Grüneisenparameter in Systemen mit energetisch niedrig liegenden Kondofluktuationsen, wie sie auch in den Schwere-Fermionen-Verbindungen eine Rolle spielen, kann jedoch Werte von $\Gamma \approx 100$ annehmen [de Visser 90].

Mit der hier benutzten Messmethode kann der lineare, auf die Probenlänge bezogene, thermische Ausdehnungskoeffizient α bestimmt werden. Analog zu β ist er gegeben durch

$$\alpha(T) = \frac{1}{l(T)} \cdot \frac{\partial l(T)}{\partial T}$$

Beide Größen stehen in folgendem Zusammenhang :

$$\beta = \alpha_a + \alpha_b + \alpha_c$$

a, b, c beschreiben hier die drei unabhängigen Kristallachsen.

² θ_D beschreibt die Debye-Temperatur.

2.2 Das Messprinzip: Kapazitives Dilatometer

Das zur Messung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Festkörpern benutzte kapazitive Dilatometer entspricht der von Pott und Schefzyk beschriebenen Konstruktion [Pott 83]. Eine spezielle Weiterentwicklung für den Einsatz im Millikelvinbereich ist in [Lang 86] beschrieben. Abb. 2.1 zeigt eine Querschnittszeichnung der Messzelle. Diese diente auch als Ausgangspunkt der weiter unten beschriebenen Entwicklung einer Messzelle speziell für den Einsatz bei veränderlichem Magnetfeld.

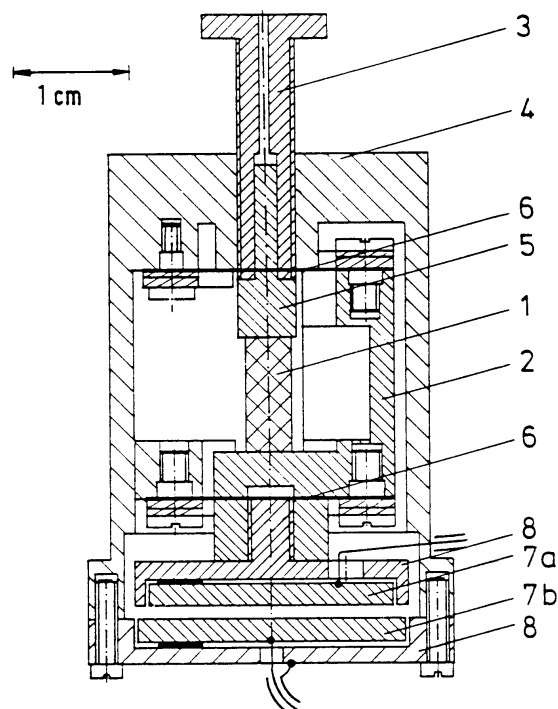


Abbildung 2.1: Konstruktionszeichnung des kapazitiven Dilatometers mit Probe (1), beweglichem Innenteil (2), Einstellschraube (3), äußerem, festen Rahmen (4), Stempel (5), CuBe-Blattfeder (6), oberer Kondensatorplatte als Bestandteil des beweglichen Innenteils (7a), unterer Kondensatorplatte als Teil des festen Rahmens (7b), Schutzring um die Kondensatorplatte (8).

Das Messprinzip beruht auf der Übertragung der Längenänderung einer Probe (1) auf die Abstandsänderung der Platten (7) eines Plattenkondensators. Aus der gemessenen Kapazitätsänderung ΔC des Kondensators kann die Längenänderung Δl der Probe bestimmt werden:

$\Delta l \sim \Delta C / C^2$ wobei C den Absolutwert der Kapazität darstellt und $\Delta C \ll C$ gilt.

Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient lässt sich dann mit $\alpha(T) = l(300K)^{-1} \cdot (l(T_1) - l(T_2)) / (T_1 - T_2)$ annähern, wobei $T = (T_1 + T_2) / 2$ darstellt.

2.3 Phasenübergänge

Die verschiedenen Phasen einer Substanz lassen sich durch Veränderung der äußeren Parameter ineinander umwandeln. Die zugehörigen Phasenübergänge werden dabei in kontinuierliche und diskontinuierliche Phasenumwandlungen unterschieden. Für diskontinuierliche Phasenübergänge kommt es zu einer sprunghaften Änderung thermodynamischer Zustandsfunktionen, so z.B. der Magnetisierung oder der Dichte. Auch die Entropie S ändert sich unstetig, und mit dem Entropiesprung ΔS ist die Umwandlungswärme (latente Wärme) $L = T \cdot \Delta S$ verbunden. Die Diskontinuität in der Entropie ist über die Clausius-Clapeyron-Beziehung mit der Diskontinuität im Volumen verknüpft:

$$\left(\frac{\partial T^*}{\partial p} \right)_{p \rightarrow 0} = \frac{\Delta V}{\Delta S} = \frac{T^* \cdot \Delta V}{L}$$

Man erhält so die Druckabhängigkeit der Phasenumwandlungstemperatur T^* .

Nach einer von P. Ehrenfest 1925 vorgenommenen Klassifizierung werden die diskontinuierlichen Phasenübergänge auch Phasenübergänge erster Ordnung genannt.

Unterscheiden sich die einzelnen Phasen an der Phasenumwandlungstemperatur T_c nur infinitesimal wenig, so wird die entsprechende Phasenumwandlung als kontinuierlicher Phasenübergang bezeichnet. Die thermodynamischen Zustandsfunktionen ändern sich kontinuierlich und der Ordnungsparameter, der ein Maß für den Ordnungsgrad darstellt³, geht für $T \rightarrow T_c$ ($T < T_c$) stetig gegen null. In Konsequenz existiert an der Phasenumwandlungstemperatur daher auch kein Entropiesprung und damit auch keine latente Wärme.

Da der Ordnungsparameter bei Annäherung an die Phasenumwandlungstemperatur stetig zu null unterdrückt wird und keine latente Wärme auftritt, können Fluktuationen am Phasenübergang von erheblicher Bedeutung sein.

Kontinuierliche Phasenübergänge treten an kritischen Punkten auf. Diese können z.B. die Endpunkte einer Koexistenzkurve zweier Phasen sein, entlang der die latente Wärme sukzessive verschwindet. Dies ist für die Dampfdruckkurve von Wasser oder die kritische Feldkurve eines Supraleiters 1. Art der Fall. Für ⁴He stellt jedoch jeder Punkt der Phasengrenzlinie zwischen der fluiden und der superfluiden Phasen im p - T -Diagramm einen kritischen Punkt dar. Dieser ist durch die Divergenz der Korrelationslänge ξ gekennzeichnet, wobei ξ die räumliche Distanz beschreibt, über die die Fluktuationen lokaler Größen statistisch korreliert sind.

Ein singulärer Anstieg der spezifischen Wärme an der Phasenumwandlungstemperatur (λ -Phasenübergang) ist für kontinuierliche Phasenübergänge häufig zu beobachten, nicht so jedoch für die meisten Übergänge in einen supraleitenden Zustand.

³Oftmals kann der Ordnungsparameter mit einer thermodynamischen Größe in Verbindung gebracht werden, nicht so jedoch für die Supraleitung. Hier wird die Paarwellenfunktion Ψ als Ordnungsparameter betrachtet.

Einen Zugang zur Beschreibung kontinuierlicher Phasenübergänge liefert die Landau-Theorie, in der ein thermodynamisches Potential, meist die Freie Energie F , als Funktion des Ordnungsparameters in der Nähe der Phasenumwandlungstemperatur entwickelt wird und anschließend bezüglich des Ordnungsparameters minimiert werden muss. Den Phasenübergang in einen supraleitenden Zustand konnten Ginsburg und Landau ausgehend von folgender Entwicklung der Freien Energie für ein verschwindendes Magnetfeld beschreiben

$$F = F_0 + \alpha|\Psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\Psi|^4 + \gamma|\nabla\Psi|^2,$$

wobei der Ordnungsparameter durch die Paarwellenfunktion Ψ gegeben ist.

Für ein räumlich homogenes System mit $\Psi(r)=\text{const.}$, d.h. ohne Variation des Ordnungsparameters und damit unter Vernachlässigung der Fluktuationseffekte, kann sowohl für die spezifische Wärme C bei Annäherung an die kritische Temperatur T_c als auch für die Diskontinuität ΔC ein endlicher Wert abgeleitet werden, so wie es im Experiment beobachtet wird. Über eine Betrachtung der für die Fluktuationseffekte charakteristischen Korrelationslänge ξ kann verstanden werden, weshalb für den Übergang in den supraleitenden Zustand eine „klassische“, d.h. nahezu fluktuationsfreie Beschreibung mit einem räumlich nur schwach variierenden Ordnungsparameter in vielen Fällen möglich ist. Die kritischen Fluktuationen um T_c begrenzen die Gültigkeit dieser Beschreibung auf den Bereich, in dem die Ungleichung

$$\text{const} \cdot \xi_0^{-3} \ll \left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^{1/2} \ll 1$$

erfüllt ist, wobei $\xi_0 = \xi(T \rightarrow 0)$ beschreibt und die Konstante hauptsächlich die Koeffizienten der Landau-Entwicklung umfasst.

In flüssigem Helium (^4He) beträgt die Korrelationslänge ξ_0 nur ca. 1\AA , so dass eine Beschreibung der Superfluidität unter Vernachlässigung von Fluktuationseffekten auch in deutlichem Abstand von T_c nicht möglich ist. Die logarithmische Divergenz der spezifischen Wärme bei Annäherung an T_c ist dementsprechend experimentell gut aufzulösen.

In Supraleitern kann ξ_0 hingegen wesentlich größer werden, so dass auch sehr nahe an T_c eine „klassische“ Beschreibung möglich ist⁴. In diesem Fall ist die Diskontinuität ΔC leicht aus dem Experiment zu bestimmen.

Kontinuierliche Phasenübergänge werden nach der Klassifizierung von Ehrenfest auch als Phasenübergänge zweiter Ordnung bezeichnet. Die für diese Phasenübergänge angegebene Verknüpfung der Diskontinuitäten in der spezifischen Wärme und dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten, die sog. Ehrenfestrelation

$$\left(\frac{\partial T_c}{\partial p}\right)_{p \rightarrow 0} = V_{\text{mol}} \cdot T_c \cdot \frac{\Delta\beta}{\Delta C} \quad (2.2)$$

⁴Fluktuationseffekte in Supraleitern können beobachtet werden, wenn ξ_0 durch Verunreinigungen stark reduziert ist und die Raumdimension verringert wird. Die räumliche Dimension des Systems ist für Fluktuationseffekte von großer Bedeutung, darauf soll hier jedoch nicht weiter eingegangen werden.

kann jedoch nur dort problemlos angewendet werden, wo kein divergierendes Verhalten bei T_c zu beobachten ist. Dies ist bei den sog. „mean-field“-Übergängen und insbesondere auch bei den Übergängen vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand der im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Systeme der Fall.

3. Entwicklung einer Magnetostriktionsmesszelle und erste Testmessungen

3.1 Motivation

Messungen der Längenänderung einer Probe in Abhängigkeit eines Magnetfelds können zur Klärung vielerlei Fragestellungen beitragen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit galt das Interesse besonders

- dem Ausmessen von Phasengrenzkurven im B - T -Diagramm von Schwere-Fermionen-Supraleitern. Der bei tiefen Temperaturen häufig nur schwach temperaturabhängige Verlauf von Phasengrenzkurven wie beispielsweise des oberen kritischen Feldes B_{c2} schließt hier eine Bestimmung der Phasengrenze über eine bezüglich der Temperatur differenzielle Messgröße wie dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten nahezu aus. Bezüglich des Magnetfelds differenzielle Messgrößen wie der Magnetostriktionskoeffizient (relative Änderung der Länge l einer Probe bezogen auf eine Magnetfeldänderung)

$$\lambda = \frac{1}{l} \cdot \frac{\partial l}{\partial B} \quad (3.1)$$

sind dagegen besonders geeignet.

- dem Ausmessen von Pinning-Verhalten¹ innerhalb der Shubnikov-Phase von Supraleitern 2. Art.

Als weitere, in Supraleitern auftretende, magnetostriktive Effekte werden in der Literatur die erzwungene Magnetostriktion, der Einfluss von Oberflächenströmen und der Formeffekt (Probegeometrie) beschrieben [Shoenberg 52, Kronmüller 70, Brändli 70].

¹Für den in dieser Arbeit untersuchten Schwere-Fermionen-Supraleiter (UTh) Be_{13} konnte für ein begrenztes Gebiet innerhalb des T - x -Phasendiagramms stark erhöhtes Pinning gefunden werden [Mota 99], für andere Bereiche des Phasendiagramms werden magnetische Signaturen und damit evtl. Pinningeffekte vermutet [Kromer 98].

3.2 Die Messzelle

Anforderungen

Aus dem genannten Einsatzzweck ergeben sich für die Magnetostruktionsmesszelle folgende konstruktiven Anforderungen, die sich im Wesentlichen aus der Optimierung einer für Messungen der thermischen Ausdehnung entwickelten kapazitiven Messzelle [Pott 83, Lang 91] hinsichtlich der Anforderungen bei veränderlichem Magnetfeld ableiten.

- Hohe absolute Auflösung im Bereich von $\Delta l = 10^{-1} \dots 10^{-2} \text{Å}$ bei einer Probenlänge von $l \leq 1 \text{cm}$.
- Geringer Einfluss der bei veränderlichem Magnetfeld ($\partial B / \partial t \neq 0$) auftretenden Induktionsströme. Diese führen zur Ausbildung eines magnetischen Moments, welches in Wechselwirkung mit dem äußeren Magnetfeld ein Drehmoment auf die beweglichen Teile der Messzelle ausübt. Dies kann zu einer Änderung der Plattenposition und damit zu einer Verfälschung des Messsignals führen.
- Gute thermische Ankopplung an das Kältebad. Da bei metallischen Proben bei Messungen im veränderlichen Magnetfeld auch innerhalb der Probe Wirbelströme induziert werden können, die dann zu einer Aufheizung der Probe führen, muss für eine hinreichend gute Wärmeabfuhr gesorgt werden.
- Miniaturisierung des Zelldesigns, da die Größe der Messzelle an den verfügbaren Probenraum des für die Experimente vorgesehenen Verdampfungskryostaten² angepasst werden muss.

Die weiteren Anforderungen ergeben sich grundsätzlich bei einer kapazitiven Messmethode:

- Hohe Homogenität des Zellmaterials, damit während des Abkühlprozesses von Raumtemperatur auf $T \leq 1 \text{K}$ keine mechanischen Verspannungen auftreten.
- Planparallele Führung der Kondensatorplatten
- Abschirmung von Streufeldern
- Vermeidung von „kriechenden“ Materialien³

²Der Kryostat ist ein Produkt der Firma Oxford Instruments mit der Bezeichnung KelvinOx 100.

³Als „kriechende“ Materialien werden Stoffe bezeichnet, die ihrem thermischen Gleichgewichtszustand nur auf einer sehr großen Zeitskala nahekommen. In der Kapazitätsmessung würde sich solches Verhalten in einem irreversiblen, zeitlich veränderlichen Hintergrundbeitrag äußern.

Materialauswahl

Ein zur Konstruktion kapazitiver Dilatometer häufig verwendetes Zellmaterial ist hochreines, sauerstofffreies Kupfer [Pott 83, Lang 91, de Visser 86, de Visser 92a], dessen Vorteil durch die gute Wärmeleitfähigkeit und ein sehr geringes Maß an Verspannungen gegeben ist. Spezielle Magnetostruktionsmesszellen bestehen jedoch meist aus im Vergleich zu Kupfer elektrisch schlecht leitenden Materialien. So ist beispielsweise für geringere Anforderungen an das Auflösungsvermögen ($\Delta l/l = 10^{-6}..10^{-4}$) ein Dilatometer aus Messing beschrieben [Kazei 82]. Noch spezieller ist eine von M. Kund entwickelte Messzelle aus Quarzglas, die vollständig frei von metallischen Bauteilen und damit der Wirbelstromproblematik ist [Kund 95]. Die für die Herstellung einer solchen Zelle notwendigen Spezialwerkzeuge standen hier jedoch nicht zur Verfügung. Gleiches gilt auch für den Werkstoff Silizium, mit dem ebenfalls Dilatometer konstruiert wurden [Villar 80]. Als leicht bearbeitbares Material mit vergleichsweise guter thermischer Leitfähigkeit, hohem elektrischen Widerstand und bei Raumtemperatur recht geringer thermischer Ausdehnung erweist sich das Epoxidharz Stycast. Allerdings zeigen Messungen der thermischen Ausdehnung an diesem Material isotherme Drifteffekte [Swenson 97]⁴, die Stycast letztlich doch als ungeeignet erscheinen lassen. H. Matsui verwendet in der von ihm beschriebenen Magnetostruktionszelle sowohl Messing als auch keramische Materialien [Matsui 92]. Dieser Idee folgend wurde nach geeigneten Keramiken gesucht. Als hinsichtlich mechanischer Bearbeitbarkeit, Ausdehnungsverhalten, Homogenität und metallischer Beschichtbarkeit geeignetste Verbindung erschien die Keramik mit der Produktbezeichnung „Macor“ der Firma Corning Incorporated. Testmessungen des Ausdehnungsverhaltens bei $T=1,7\text{K}$ ergaben jedoch einen feldinduzierten Phasenübergang bei $B \approx 8,5\text{T}$, siehe Abb. 3.1. Die Diskontinuität der Probenlänge und die deutlich sichtbare magnetische Hysterese des Phasenübergangs weisen darauf hin, dass es sich hierbei um einen diskontinuierlichen Phasenübergang erster Ordnung handelt. Diese Anomalie lässt „Macor“ allerdings als Material für eine Messzelle ausscheiden.

Als das den mannigfaltigen Anforderungen am ehesten entsprechende Material erwies sich die Legierung Kupfer-Beryllium⁵ (CuBe) mit einem Beryllium-Anteil von 1,84%. Da die Beryllium-Konzentration relativ klein ist, liegt der Ausdehnungskoeffizient mit $\alpha=17,0 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$ bei $T=300\text{K}$ nahe dem Wert von reinem Kupfer. Die elektrische Leitfähigkeit hingegen ist für die vorliegende CuBe-Legierung um ca. einen Faktor 30 reduziert ($T \approx 80\text{K}$: $\rho(\text{CuBe})=6,2\mu\Omega\text{cm}$, $\rho(\text{Cu})=0,2\mu\Omega\text{cm}$). Die Magnetostruktion der CuBe-Legierung wurde mit einer Testprobe der Länge $l=1\text{cm}$ für $T=1,7\text{K}$ ermittelt und ergab mit $l^{-1} \cdot \Delta l/\Delta B \approx 5 \cdot 10^{-9}\text{T}^{-1}$ einen hinreichend kleinen Wert.

⁴Das untersuchte Material mit der Bezeichnung Stycast 2850FT stammte von der Firma Lakeshore Cryotronics.

⁵Kupfer-Beryllium: CUBE2, Legierung 125, Charge 48239, BrushWellmann

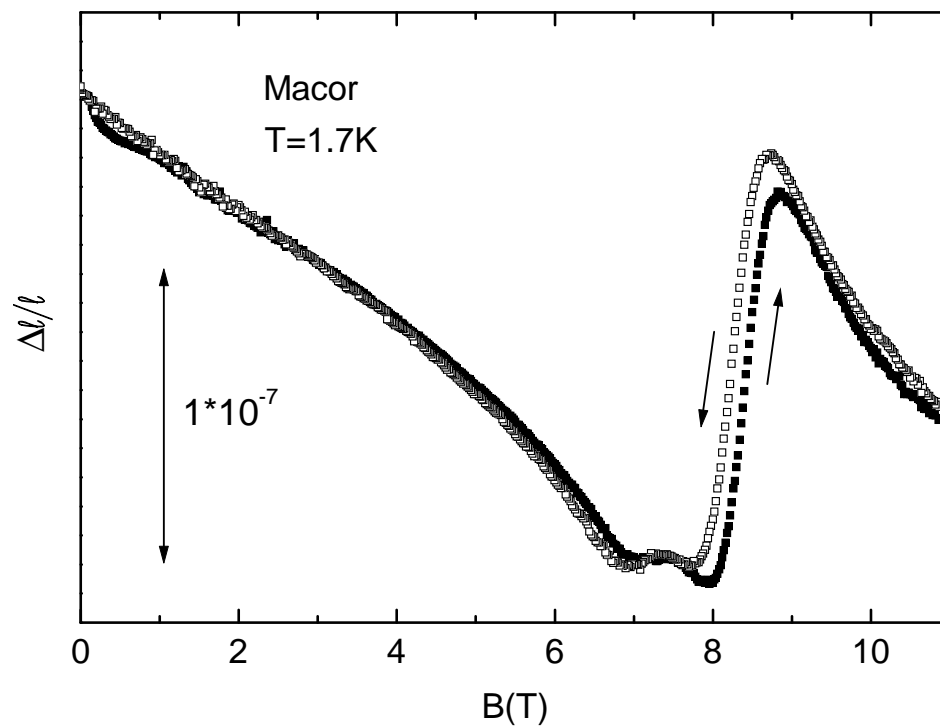


Abbildung 3.1: Magnetostraktion der keramischen Verbindung „Macor“ bei $T=1,7\text{K}$ und einer Magnetfeldänderung von $|\partial B/\partial t| = \pm 8\text{T/h}$. Die Messdaten sind um den abgeschätzten Einfluss von Wirbelströmen innerhalb des kapazitiven Dilatometers korrigiert.

Konstruktion

Eine Schnittzeichnung der Messzelle zeigt Abb. 3.2. Auf Höhe der CuBe-Blattfedern besitzen sowohl der feste Rahmen als auch das bewegliche Innenstück einen Öffnungswinkel von $\varphi=30^\circ$. Damit ist einerseits eine hinreichend gute mechanische Stabilität und andererseits ein direkter Zugang zum Probenraum gewährleistet. Die Kondensatorplatten sind elektrisch isolierend in ihr jeweiliges Rahmenstück eingepasst. Auf Höhe der Kondensatorplatte kann das gesamte untere Rahmensegment inklusive der unteren Platte abgenommen werden. Dies erlaubt eine optimale Justierung der Platten relativ zu ihren jeweiligen Rahmenstücken. Hierfür wird durch Lappen eine einheitliche Oberflächenebene von Kondensatorplatte und Rahmen geschaffen. Nach der Montage befinden sich die Kondensatorplatten dann in einer planparallelen Position.

Thermische Ankopplung an das Kältebad

Um auch bei sehr tiefen Temperaturen eine gute Ankopplung sowohl der Messzelle als auch der Probe an das Kältebad und somit eine gute Abführung ggf. auftretender Joulscher Wärme

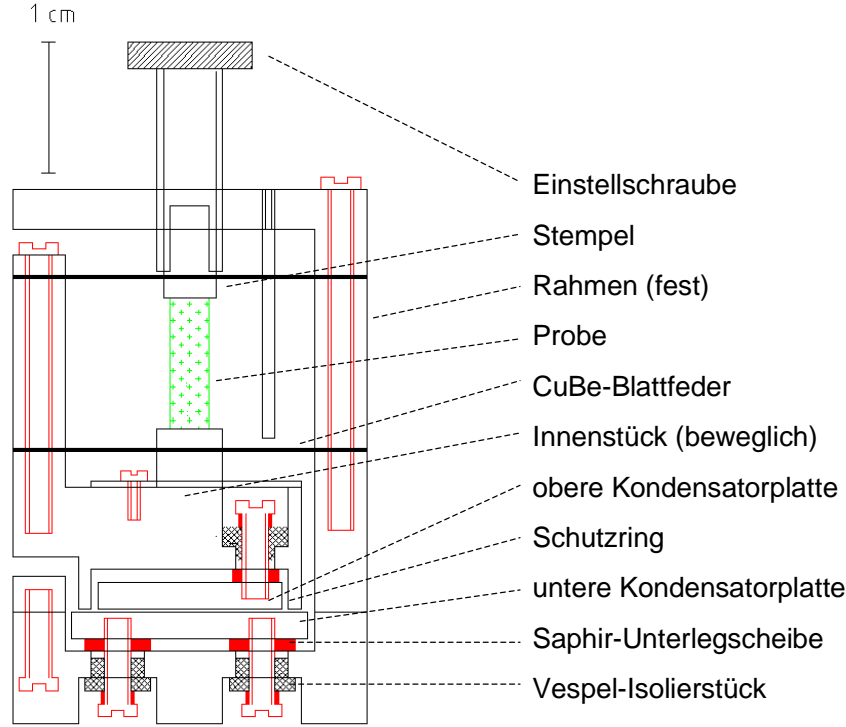


Abbildung 3.2: Schnittzeichnung der Messzelle

zu ermöglichen, soll das Experiment direkt in die Mischkammer des Verdampfungskryostaten platziert werden. Da sich die Kapazität des Kondensators auch über die dielektrische Konstante ϵ , des zwischen den Platten befindlichen Materials bestimmt, ist der Einfluss der Änderung von ϵ des flüssigen Heliums zu beachten. Testmessungen mit dem zur Verfügung stehenden Kryostaten ergaben eine Temperaturstabilität von $\Delta T = \pm 0,5 \text{ mK}$. Diese Temperaturschwankung führt einerseits zu einer Änderung der (temperaturabhängigen) dielektrischen Konstante bei festgehaltenem Mischungsverhältnis, andererseits aber auch zur Änderung des Mischungsverhältnisses selbst. Bei einem ^3He -Anteil der Mischung von $x=0,20$ (d.h. $T \approx 0,5 \text{ K}$) kann aus [Kierstead 76] eine Schwankung der dielektrischen Konstante von

$$\frac{\Delta \epsilon}{\Delta T} = 2 \cdot 10^{-7} \frac{1}{\text{mK}} \quad (3.2)$$

abgelesen werden. Die Schwankung durch Änderung des Mischungsverhältnisses kann für $T \approx 200 \text{ mK}$ zu $\Delta \epsilon / \Delta T = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mK}^{-1}$ abgeschätzt werden. Dieser Wert erscheint für den gewünschten Zweck recht hoch. Da jedoch die Abschätzung eine Extrapolation der Literaturdaten [Kierstead 76] von $T \geq 500 \text{ mK}$ zu tieferen Temperaturen erforderte, liegt ein deutlich kleinerer Wert durchaus im Bereich des Möglichen.

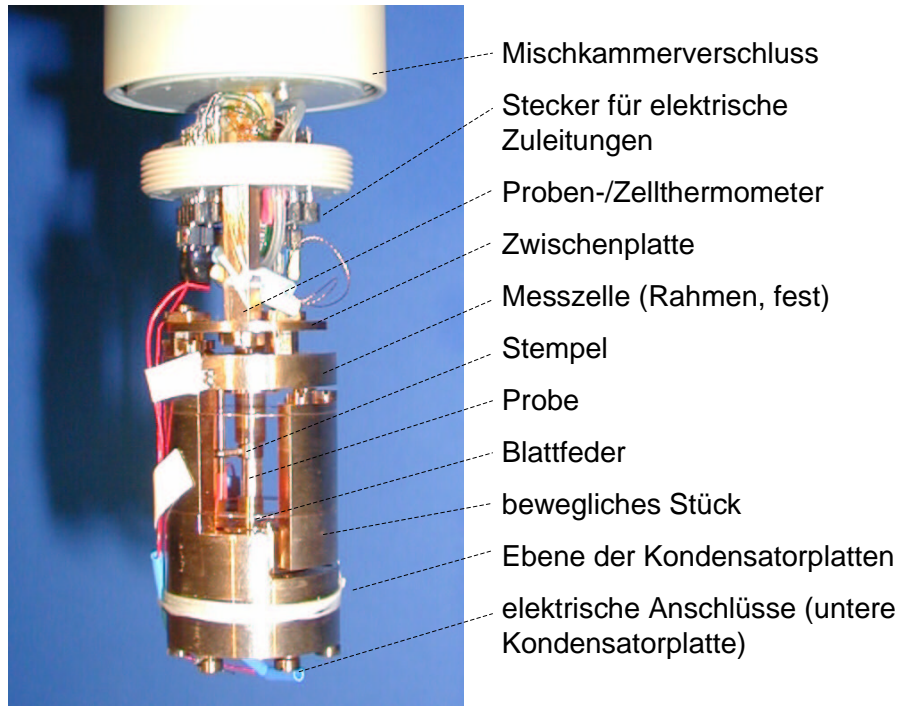


Abbildung 3.3: Fotografie der an den Kryostaten montierten Messzelle. Der Mischkammerbehälter (aus Epoxid-Harz) wird am Mischkammerverschluss angeschraubt.

Auswertung

Für die vorliegende Magnetostruktionszelle kann die Änderung des Plattenabstands Δd des Kondensators wie folgt aus der Kapazitätsänderung $C - C_0$ berechnet werden, wobei C_0 die Referenzkapazität zu Beginn der Messung beschreibt:

$$\Delta d = -\epsilon_0 \epsilon \pi (1 + \delta) r^2 \frac{C - C_0}{C \cdot C_0}, \quad (3.3)$$

Der Plattenradius r und der Korrekturfaktor δ , der u.a. den Einfluss von Streukapazitäten berücksichtigt, sind selbst temperaturabhängig, weil in beide Größen die geometrischen Abmessungen der Zelle eingehen. Da die vorliegende Zelle jedoch nur bei tiefen Temperaturen eingesetzt werden soll, reicht eine Abschätzung der jeweiligen Größen für $T \rightarrow 0$ aus, ohne eine weitere Temperaturabhängigkeit während der Messung anzunehmen. Der Korrekturfaktor bestimmt sich über den Plattenradius (r), den Plattenabstand (d) und den Abstand (w) zwischen der Kondensatorplatte und dem Schutzring⁶ zu

$$\delta = \frac{w}{r} \cdot \frac{d}{d + 0.22w}. \quad (3.4)$$

⁶siehe Abb. 3.2

In erster Näherung kann für einen typischen Plattenabstand von $d=67\mu\text{m}$ der Korrekturfaktor zu $\delta=0,027$ abgeschätzt werden.

3.3 Testmessungen

Um die Funktionsfähigkeit der konstruierten Messzelle zu prüfen, wurde eine Probe gewählt, die einen ausgeprägten Phasenübergang zweiter Ordnung bei tiefen Temperaturen aufweist. Dies ist für eine mit 4,3% Thorium dotierte UBe_{13} -Probe gegeben⁷. Zur Bestimmung der

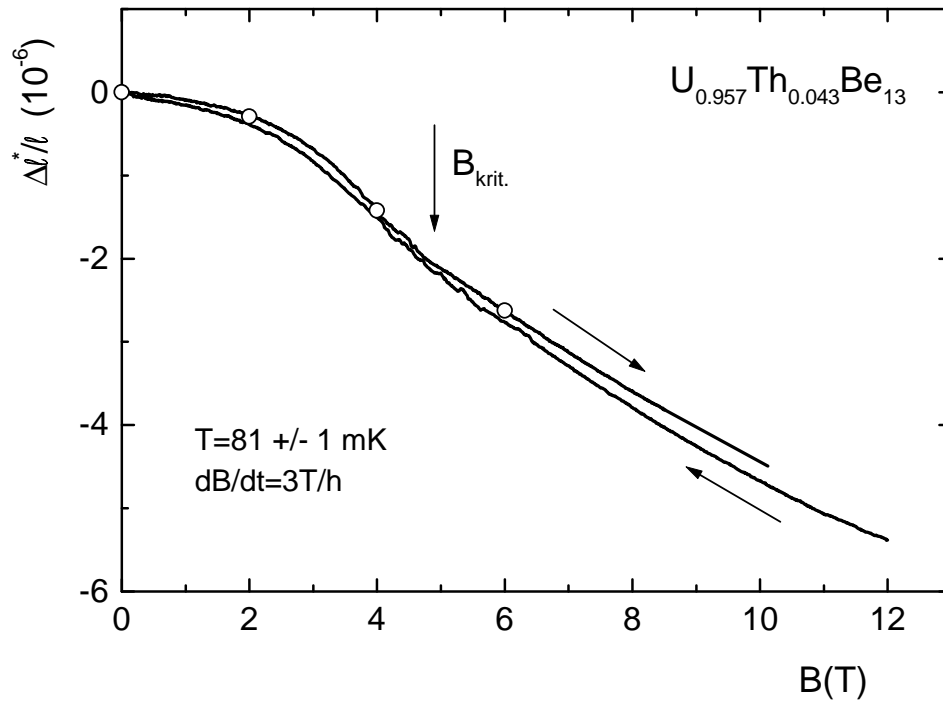


Abbildung 3.4: Relative Längenänderung $\Delta l^*/l$ (siehe Text) von $\text{U}_{0.957}\text{Th}_{0.043}\text{Be}_{13}$ als Funktion des Magnetfelds für $T=81\text{mK}$. Durchgezogene Linien: dynamische Messmethode, offene Kreise: statische Messmethode. $B_{\text{krit.}}$ markiert das kritische Feld des Phasenübergangs, wie es aus Suszeptibilitätsmessungen gewonnen wird, siehe Abb. 7.23

Reproduzierbarkeit der gewonnenen Daten werden bei $T=81\text{mK}$ mehrere Messläufe mit kontinuierlich veränderlichem Magnetfeld (dynamische Messmethode, $\partial B/\partial t \neq 0$) durchgeführt und mit Resultaten einer statischen Messmethode ($\partial B/\partial t=0$) verglichen.

Für Messläufe unter identischen äußeren Bedingungen (Temperatur, Sweep-Rate⁸, Messrich-

⁷Abb. 7.23 zeigt das aus Messungen der thermischen Ausdehnung und der AC-Suszeptibilität gewonnene B - T -Phasendiagramm für $\text{U}_{0.957}\text{Th}_{0.043}\text{Be}_{13}$.

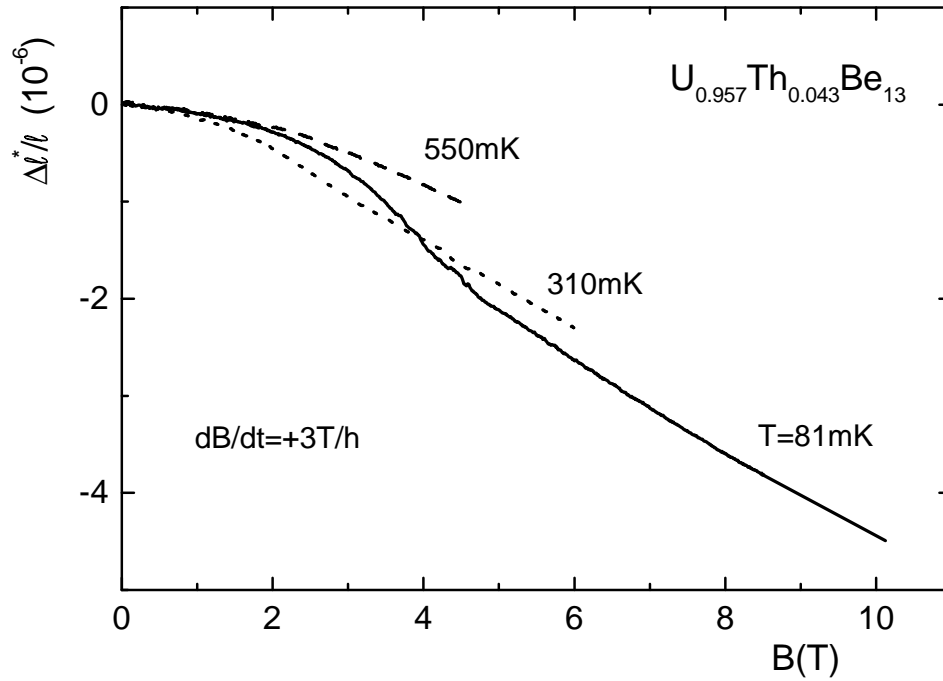


Abbildung 3.5: Relative Längenänderung $\Delta l^*/l$ (siehe Text) von $U_{0.957}Th_{0.043}Be_{13}$ als Funktion des Magnetfelds für $T=81mK$, $310mK$ und $550mK$. Alle Messungen wurden im Aufmagnetisieren ($\partial B/\partial t = +3T/h$) durchgeführt.

ung) ergibt sich eine gute Reproduzierbarkeit. Abb. 3.4 zeigt eine über Gleichung 3.3 gewonnene relative Längenänderung als Funktion des Magnetfelds. Die Bezeichnung l^* macht kenntlich, dass noch nicht alle probenunabhängigen Effekte eliminiert sind. Es ist zu erkennen, dass die Datensätze der statischen und dynamischen Messläufe, die jeweils im Aufmagnetisieren gewonnen wurden, gut übereinstimmen. Demgegenüber weichen die beiden im dynamischen Messverfahren gewonnenen Datensätze ($\partial B/\partial t > 0$ und $\partial B/\partial t < 0$) leicht voneinander ab. Aus den weiter unten vorzustellenden Messungen der thermischen Ausdehnung von $U_{0.957}Th_{0.043}Be_{13}$ kann ein erwarteter magnetostriktiver Effekt zwischen $B=0$ und $B=6T$ für $T \rightarrow 0$ von $l^{-1} \cdot \Delta l \approx -2,4 \cdot 10^{-6}$ abgeschätzt werden. Die Messkurven in Abb. 3.4 ergeben einen Wert von $l^{-1} \cdot \Delta l \approx -2,6 \cdot 10^{-6}$. Aus dieser guten Übereinstimmung kann der im Detail noch zu bestimmende Hintergrund als relativ klein angenommen werden. Darüber hinaus zeigt die Abnahme der Steigung für $B > B_{krit.}$ den auf Grund von Suszeptibilitätsmessungen erwarteten Phasenübergang an. Abb. 3.5 zeigt die Längenänderung $\Delta l^*/l$ für verschiedene Temperaturen. Der mit der Phasenübergangsanomalie verbundene Effekt wird entsprechend der Erwartung mit steigender Temperatur zunehmend schwächer. In Abb. 3.6 ist deshalb der

⁸Als Sweep-Rate wird die Magnetfeldänderung pro Zeiteinheit, $\partial B/\partial t$ bezeichnet.

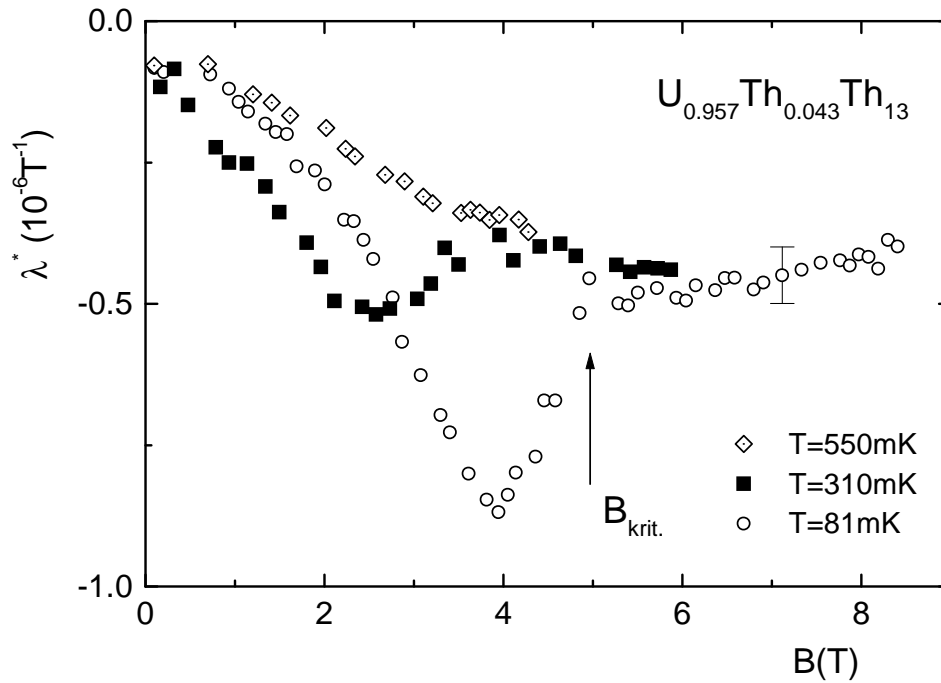


Abbildung 3.6: Magnetostruktionskoeffizient $\lambda^* = l^{-1} \cdot \Delta l / \Delta B$ von $\text{U}_{0.957}\text{Th}_{0.043}\text{Be}_{13}$ als Funktion des Magnetfelds für $T=81\text{mK}$, 310mK und 550mK .

Magnetostruktionskoeffizient⁹ λ^* als die thermodynamisch relevante Größe aufgetragen. Auf Grund der Differenziation der relativen Längenänderung bezüglich des Magnetfelds werden Phasenübergänge deutlicher sichtbar. Für die Messung bei $T=81\text{mK}$ ergibt sich nun eine ausgeprägte Phasenübergangs-anomalie. Ihr „onset“ stimmt dabei gut mit dem aus Suszeptibilitätsmessungen ermittelten Wert ($B_{\text{krit.}}$) überein. Ferner ist in dieser differenziellen Auftragung auch für die Messung bei $T=310\text{mK}$ die Phasenübergangsstruktur aufzulösen. Der „onset“ kann zu $B=3,3\text{T}$ bestimmt werden, während ein Wert von $B=3,0\text{T}$ aus den Suszeptibilitätsdaten abgelesen wird, siehe Abb. 7.23.

Fazit

Die ersten Testmessungen mit der neuen Magnetostruktionszelle haben gezeigt, dass eine Reproduzierbarkeit der Feldläufe bei gleichen äußeren Bedingungen gegeben ist und dass die Auflösung ausreicht, Phasenübergangs-anomalien aufzulösen. Die Größe der gefundenen Anomalien entspricht etwa den erwarteten Werten und lässt damit auf einen recht kleinen Hintergrundbeitrag schließen. Als weitere Schritte sind eine genauere Bestimmung des Hintergrundbeitrags (Eichmessung mit einem Material bekannter Magnetostruktion) sowie das Bemühen

⁹Die Bezeichnung λ^* kennzeichnet, dass noch keine vollständige Eichung der Messzelle durchgeführt wurde.

um ein besseres Verständnis des Einflusses thermischer Effekte geplant.

4. Schwere-Fermionen-Systeme

4.1 Einführung

In Lanthanid- und Aktinid-Verbindungen bilden starke elektronische Korrelationen die Grundlage der Schwere-Fermionen(SF)-Eigenschaften. Die Korrelationseffekte können im Rahmen eines Anderson-Modells durch eine starke *intra-site* Coulomb-Abstoßung der f-Elektronen und eine Hybridisierung der f-Elektronenzustände mit den Leitungselektronenzuständen beschrieben werden [Anderson 61]. Die Hybridisierung führt dabei zu einer partiellen Delokalisierung der f-Elektronen.

Das Energieniveau der f-Zustände ϵ_f befindet sich in den SF-Systemen unterhalb der Fermikante E_F . Dies ordnet die SF-Verbindungen zwischen die magnetischen Systeme mit stabilem f-Moment ($E_F \gg \epsilon_f$) und die zwischenvalenten Systeme ($E_F \approx \epsilon_f$) mit fluktuierender Ionenladung ein. Die Wechselwirkung zwischen den Leitungselektronen und den lokalen Momenten führt in den SF-Systemen im zeitlichen Mittel zu einer Gleichbesetzung des f-Zustands mit den Spinrichtungen $f\uparrow$ und $f\downarrow$. Das magnetische Moment wird damit verringert oder verschwindet sogar vollständig. Diese „Abschirmung“ des magnetischen Moments kann im Rahmen des Kondomodells [Kondo 64] verstanden werden, dessen Beschreibung zum Anderson-Modell im Kondogrenzfall¹ äquivalent ist.

Die Korrelationseffekte führen auch im Grundzustand zu einer Besetzung der energetisch niedrig liegenden Anregungen oberhalb von E_F . Äußerer bzw. chemischer Druck kann eine drastische Änderung dieser niedrig liegenden Anregungen an der Fermikante induzieren. Dies beruht auf einer Änderung der Hybridisierung und damit des Grades der Delokalisierung der f-Elektronen.

Der beschriebene Vielteilchenzustand stark korrelierter Elektronen kann auf ein System nur schwach wechselwirkender Quasiteilchen abgebildet werden und ist dann als (Landau-)Fermiflüssigkeit mit gegenüber freien Elektronen stark renormierten Eigenschaften beschreibbar. Die Hybridisierung der f-Orbitale mit den Leitungselektronenbändern führt bei tiefen Temperaturen zu einer resonanzartig überhöhten Zustandsdichte an der Fermikante N_F . Aus ihr kann im Rah-

¹Der Kondogrenzfall zeichnet sich durch $U \gg |\epsilon| \gg \Delta$ aus, wobei U die Coulomb-Abstoßung, ϵ den energetischen Abstand des f-Niveaus von der Fermikante $\epsilon = E_F - \epsilon_f$ und Δ die Verbreiterung des f-Niveaus infolge der Wechselwirkung mit den Leitungselektronen darstellt.

men des Fermiflüssigkeits-Modells direkt eine starke Zunahme des Sommerfeldkoeffizienten² γ und damit auch der effektiven Elektronenmasse m^*

$$\frac{C}{T} = \gamma = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 N_F = \frac{k_B^2}{3\hbar^2} k_F \cdot m^* \quad (4.1)$$

sowie eine deutliche Erhöhung der Paulisuszeptibilität χ abgeleitet werden³. Der Verstärkungsfaktor ist in beiden Fällen im Wesentlichen identisch und bedingt so ein Wilson-Verhältnis

$$R = \frac{\pi^2 k_B^2}{\mu_0 \mu_{\text{eff}}^2} \cdot \frac{\chi(T \rightarrow 0)}{\gamma} \sim 1..2 \quad (4.2)$$

ähnlich dem eines wechselwirkungsfreien Systems mit $R=1$. μ_{eff} beschreibt das effektive magnetische Moment.

Relevante Wechselwirkungen und Energieskalen

In den für Schwere-Fermionen-Systeme entwickelten Modellen befinden sich als relevante Wechselwirkungen die Kondoabschirmung und die RKKY-Wechselwirkung⁴. Beide werden weiter unten genauer diskutiert.

Experimentell lassen sich in Schwere-Fermionen-Systemen eine Reihe unterschiedlicher Energieskalen mit den jeweiligen charakteristischen Temperaturen beobachten:

- die Einzelionen-Kondotemperatur T_K (~ 10 - 100 K)
- die Kohärenztemperatur T_{coh} (~ 1 K), die den Übergang der Elektronen von einem Zustand inkohärenter Streuung in kohärente Blochzustände markiert
- die Spinfluktuationstemperatur ($T_0 \sim 10$ K)⁵, unterhalb der magnetische *inter-site* Wechselwirkungen zu afm Korrelationen führen
- die Kristallfeldtemperatur $T_{\text{CEF}} = \Delta_{\text{CEF}}/k_B$ (~ 100 K), die sich aus der Energie des ersten angeregten Kristallfeldzustands Δ_{CEF} relativ zum Grundzustand ergibt

Die Vielzahl der unterschiedlichen Energieskalen erschwert sowohl die Interpretation experimenteller Resultate als auch die theoretische Modellbildung für Schwere-Fermionen-Systeme. Für die Aktinidverbindungen (z.B. auf Uran-Basis) ergibt sich eine zusätzliche Komplikation durch die im Vergleich zu den 4f-Orbitalen der Lanthanidsysteme räumlich stärker ausgehenden 5f-Orbitale. Dies führt zu einer Verstärkung des Einflusses kristallelektrischer Felder,

²In einer Fermiflüssigkeit ist die spezifische Wärme C proportional zur Temperatur, $C = \gamma \cdot T$.

³ k_F bezeichnet den Fermi-Wellenvektor.

⁴Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida-Wechselwirkung

⁵Die Bezeichnung T_0 lehnt sich an die phänomenologische Spinfluktuationstheorie [Moriya 95] an.

deren charakteristische Energie in die Größenordnung der Spin-Bahn-Kopplung reicht. Im Rahmen theoretischer Beschreibungen sind daher auch angeregte Zustände innerhalb des Kristallfeldschemas zu berücksichtigen. Die stärkere Delokalisierung der 5f-Elektronen in den Uran-Systemen beruht auf einem 5f-Niveau sehr nahe an der Fermikante. Eine Beschreibung des Systems als Kondo-Gitter wie in den 4f-Verbindungen ist damit zumindest fraglich, weil der Kondoeffekt gut lokalisierte Momente und damit ein f-Niveau deutlich unterhalb der Fermikante voraussetzt. Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich durch die mögliche Mehrfachbesetzung der 5f-Zustände in den Aktinidverbindungen. Lanthanidsysteme auf Cer- oder Ytterbium-Basis sind demgegenüber nur maximal einfach besetzt⁶.

Schwere-Fermionen-Systeme können unterschiedliche Grundzustandskonfigurationen ausbilden; so zeigen manche Systeme bis zu tiefsten Temperaturen ein Verhalten entsprechend eines Pauli-Paramagneten, andere gehen in einen meist antiferromagnetisch geordneten Zustand über ($T_N \sim 10\text{K}$) und wieder andere werden supraleitend ($T_c \sim 1\text{K}$).

Zusammenhang zwischen Transport- und thermodynamischen Eigenschaften

Innerhalb eines Fermiflüssigkeits-Modells liefert die spezifische Wärme nach Gleichung 4.1 einen Zugang zur effektiven Masse der Quasiteilchen. Diese ist in Schwere-Fermionen-Verbindungen um etwa zwei bis drei Größenordnungen gegenüber normalen Metallen erhöht und gibt so dieser Klasse von Verbindungen ihren Namen.

Der elektrische Widerstand bestimmt sich im Fermiflüssigkeits-Zustand zu

$$\rho = \rho_0 + \Delta\rho = \rho_0 + a \cdot T^2, \quad a \propto \frac{1}{T^{*2}}, \quad (4.3)$$

wobei $\rho_0 = \rho(T \rightarrow 0)$ den Restwiderstand beschreibt. Der temperaturabhängige Anteil $\Delta\rho \sim T^2$ spiegelt dabei die Quasiteilchen-Quasiteilchen-Streuung wider. Im Rahmen einer Fermiflüssigkeitsbeschreibung mit einem einzigen Leitungsband handelt es sich dabei um die Streuung der schweren Quasiteilchen aneinander. Mit der charakteristischen (Kondo-Gitter-)Temperatur des Schwere-Fermionen-Systems ($T^* \sim 10\text{K}$)⁷ ergibt sich damit ein gegenüber normalen Metallen mit der Fermitemperatur als charakteristischer Temperatur ($T_F \sim 10^4\text{K}$) drastisch erhöhter effektiver Streuquerschnitt $\sigma^* \sim a$ der Quasiteilchen-Quasiteilchen-Streuung.

Neuere theoretische Arbeiten zeigen, dass zumindest bei einigen Schwere-Fermionen-Systemen, so z.B. in CeRu_2Si_2 , schwere und leichte Quasiteilchen auf *einer* Fermifläche koexistieren können. Die Streuung der leichten an den schweren Quasiteilchen, die einen in der Temperatur

⁶Besetzung der 4f-Schale mit einem Elektron ($4f^1$) bei Cer bzw. einem Loch ($4f^{13}$) bei Ytterbium.

⁷Auf Grund der ähnlichen Phänomenologie liegt es nahe, Schwere-Fermionen-Verbindungen innerhalb eines Kondo-Modells [Kondo 64] zu beschreiben. Da dieses jedoch für einzelne magnetische Ionen innerhalb einer unmagnetischen Matrix entwickelt wurde, bleibt in diesem Modell der Einfluss der Nachbarionen unberücksichtigt. Die charakteristische Temperatur des Schwere-Fermionen-Systems T^* ist daher nicht notwendigerweise mit der des Einzelionen-Kondoeffekts T_K identisch.

quadratischen Beitrag zum elektrischen Widerstand liefert, dominiert dann das Streuverhalten [Zwicknagl 92].

Bei Annahme eines Grundzustands-Dubletts der f-Elektronen im Kristallfeld wird im Rahmen des Einzelionen-Kondomodells die Spinentropie $S = k_B \ln 2$ des lokalen Systems beim Übergang in den Tieftemperaturbereich auf das Leitungselektronensystem übertragen. Daraus folgt [Andrei 83]:

$$\gamma_{T \rightarrow 0} = \frac{0,68 \cdot R}{T_K} \quad (4.4)$$

Aus Gleichungen 4.3 und der Annahme der Gültigkeit von Gleichung 4.4 für ein Kondo-Gitter-System mit $T^* \approx T_K$ lässt sich eine Proportionalität des effektiven Quasiteilchen-Streuquerschnitts und des Quadrats des Sommerfeldkoeffizienten, $a \propto \gamma^2$, ableiten. Tatsächlich kann die sog. Kadowaki-Woods-Relation

$$\frac{a}{\gamma^2} \approx 1 \cdot 10^{-5} \frac{\mu\Omega\text{cm}}{(\text{molK/mJ})^2} \quad (4.5)$$

die als Charakteristikum für einen Schwere-Fermionen-Zustand gilt, für viele Systeme als erfüllt betrachtet werden [Kadowaki 86].

Nicht-Fermiflüssigkeits-Verhalten

Nicht alle Schwere-Fermionen-Systeme lassen sich jedoch im Rahmen einer Fermiflüssigkeitstheorie beschreiben. Davon abweichendes, sog. Nicht-Fermiflüssigkeits-Verhalten, das sich u.a. in einer Temperaturabhängigkeit des Sommerfeldquotienten $\gamma = C/T$ bis zu tiefsten Temperaturen äußert, wird in der Literatur sowohl auf Einzelioneneffekte (magnetischer Mehrkanal-Kondoeffekt, quadrupolarer Kondoeffekt, Verteilung von Kondotemperaturen) als auch auf kooperative Effekte (kritische Fluktuationen in Nähe einer magnetischen Instabilität) zurückgeführt.

Der magnetische Mehrkanal-Kondoeffekt berücksichtigt die Wechselwirkung mehrerer Leitungselektronenkanäle mit dem Störstellenspin S [Nozières 80]. Beträgt die Anzahl n der Leitungselektronenkanäle $n=2S$, so wird das magnetische Moment vollständig abgeschirmt, und es kann ein Fermiflüssigkeits-Zustand ausgebildet werden⁸. Für $n > 2S$ kann der Abschirmeffekt übermäßig verstärkt werden („over-screening“), so dass man eine divergierende Ausdehnung der Kondowolke erhält. Mit $n=2$ und $S=1/2$ kann dann für $T \rightarrow 0$ eine logarithmische Divergenz in C/T abgeleitet werden.

$$\frac{C(T)}{T} \sim \ln \frac{T_K}{T} \quad (4.6)$$

Der quadrupolare Kondoeffekt [Cox 87], der für das im Rahmen der vorliegenden Arbeit be-

⁸Für $S=1/2$ und $n=1$ erhält man gerade den bekannten Kondoeffekt.

handelte System ($\text{UTh})\text{Be}_{13}$ diskutiert wird [Aliev 95], beschreibt die Abschirmung eines elektrischen Quadrupolmoments, hervorgerufen durch eine asphärische Ladungsverteilung der f-Elektronen, durch die Leitungselektronen. In diesem Modell führen die Fluktuationen der lokalen Quadrupolmomente und deren Wechselwirkung mit den Leitungselektronen zur Ausbildung der schweren Quasiteilchen. Das System befindet sich dabei in einem (unmagnetischen) Nicht-Kramers-Grundzustand. Das Abschirmverhalten kann im Rahmen eines 2-Kanal-Kondomodells beschrieben werden, wobei hier jedoch das elektrische Quadrupolmoment „gequencht“ wird. Eine übermäßige Abschirmung des Quadrupolmoments („over-screening“) führt zu einer logarithmischen Divergenz in C/T , die den Nicht-Fermiflüssigkeits-Zustand anzeigt. Kooperative Effekte zur Beschreibung der auftretenden Phänomene werden im folgenden Abschnitt beschrieben.

4.2 Quantenkritisches Verhalten

In Schwere-Fermionen-Systemen stehen zwei Wechselwirkungsmechanismen in unmittelbarer Konkurrenz zueinander:

Der Kondoeffekt führt bei tiefen Temperaturen zur Abschirmung des magnetischen Moments der f-Elektronen durch die Leitungselektronen und damit zur Ausbildung eines unmagnetischen Kondo-Singulett-Zustands. Dessen Bindungsenergie ist gegeben durch

$$k_B T_K \sim e^{1/N_F \cdot J}. \quad (4.7)$$

Das s-f-Austauschintegral $J < 0$ zwischen dem Leitungselektronenspin s und dem Spin der f-Elektronen ist ein Maß für die Hybridisierungsstärke; N_F bezeichnet die Zustandsdichte an der Fermikante.

Die RKKY-Wechselwirkung beschreibt eine über das Leitungselektronensystem vermittelte magnetische Wechselwirkung zwischen den Momenten der lokalisierten f-Elektronen.

$$k_B T_{\text{RKKY}} \sim N_F \cdot J^2 \quad (4.8)$$

Für $k_B T_{\text{RKKY}} > k_B T_K$ bildet sich eine langreichweitige magnetische Ordnung⁹ aus. Den Bereich des „crossovers“ beider charakteristischer Energien zeigt das sog. Doniach-Diagramm in Abb. 4.1. Die afm Ordnungstemperatur T_N wird dabei als Funktion eines Kontrollparameters¹⁰ unterdrückt und erreicht den absoluten Nullpunkt. Dieser wird als quantenkritischer Punkt (QKP) [Continentino 94] bezeichnet. Die Tieftemperatureigenschaften des Systems werden hier durch kritische (d.h. langlebige und langreichweitige) magnetische Fluktuationen bestimmt.

⁹Bei den hier betrachteten Systemen handelt es sich um afm Ordnung.

¹⁰Der Kontrollparameter kann mikroskopisch u.a. durch das s-f-Austauschintegral J bestimmt werden, makroskopisch wird der Kontrollparameter durch äußeren Druck bzw. Dotierung beeinflusst.

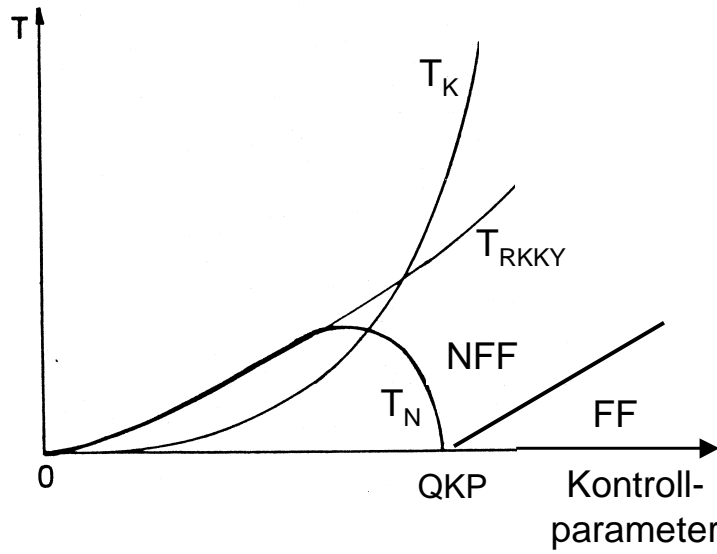


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Übergangs von einem magnetisch geordneten Grundzustand (Bindungsenergie $\sim T_{\text{RKKY}}$) als Funktion des Kontrollparameters in einen unmagnetischen Kondo-Singulett-Grundzustand (Bindungsenergie $\sim T_K$). Im unmagnetischen Grundzustand wird Fermiflüssigkeits(FF)-Verhalten erwartet. Am quantenkritischen Punkt (QKP) ist die Ordnungstemperatur T_N des Antiferromagnetismus gerade vollständig unterdrückt.

In der Nähe eines QKP werden typische Abweichungen vom Fermiflüssigkeits-Verhalten in thermodynamischen und in Transportmessgrößen beobachtet. Spinfluktuationen (Paramagnonen) gewinnen bei Annäherung an den QKP zunehmend an Gewicht, so dass am QKP kritische Fluktuationen die anomalen Temperaturabhängigkeiten der effektiven Quasiteilchenmasse $m^* \sim \gamma$ und des effektiven Quasiteilchen-Quasiteilchen-Streuquerschnitts $\sigma^* \sim a$ verursachen. Für ein System dreidimensionaler afm Fluktuationen nahe der (afm) Instabilität sagen Skalentheorie [Millis 93] und phänomenologische Spinfluktuationstheorie [Moriya 95, Lonzarich 97] im asymptotischen Grenzfall $T \rightarrow 0$ folgende Temperaturabhängigkeiten voraus.

$$\frac{C}{T}(T) = \gamma_0 - b \cdot \sqrt{T} \quad \rho(T) = \rho_0 + \Delta\rho = \rho_0 + b' \cdot T^{3/2} \quad (4.9)$$

Betrachtet man $a = \Delta\rho/T^2$ als Maß des effektiven Streuquerschnitts (siehe Gleichung 4.3), so zeigt dieser unter Einbeziehung der Abhängigkeiten von Gleichung 4.9 für $T \rightarrow 0$ ein singuläres Verhalten:

$$a = \frac{\Delta\rho(T)}{T^2} \sim \frac{1}{\sqrt{T}} \quad (4.10)$$

Bei mittleren Temperaturen im Bereich von T_0 ¹¹ wird ein Verhalten entsprechend

$$\frac{C}{T}(T) \sim \ln \frac{T_0}{T} \quad \Delta\rho(T) \sim T \quad (4.11)$$

erwartet.

Obwohl nahe einem afm QKP keine Fermiflüssigkeit vorliegt, existiert dennoch eine wohl-definierte Fermifläche. Der Zustand wird deshalb als „nearly antiferromagnetic Fermi liquid“ bezeichnet [Pines 97]. Im Gegensatz zur Landau-Fermiflüssigkeit sind hier jedoch die Quasiteilchenmasse und der Streuquerschnitt nicht konstant. Ein solches Verhalten bezeichnet man daher auch als „Nicht-Landau-Fermiflüssigkeits-Verhalten“ [Steglich 97].

Für einen afm QKP konnte gezeigt werden, dass die singuläre Streuung (vgl. Beziehung 4.10) nur nahe sog. „hot lines“ auf der Fermifläche mit Wellenvektor \mathbf{q} und \mathbf{q}' stattfinden kann, wobei diese durch den Propagationsvektor \mathbf{Q} der afm Ordnung aufeinander abgebildet werden können, $\mathbf{Q}=\mathbf{q}-\mathbf{q}'$. Die Lebensdauer der Quasiteilchen wird dadurch sehr anisotrop. Bei tiefen Temperaturen wird jedoch der singuläre Streubeitrag mit den Beiträgen der Fermiflächenanteile geringer Streuraten („cold regions“) „kurzgeschlossen“ und somit ein Fermiflüssigkeits-Verhalten ($\Delta\rho \sim T^2$) induziert [Hlubina 95].

Die Einbeziehung von Unordnungseffekten zeigt, dass der Exponent ϵ , der bei tiefen Temperaturen den Verlauf des elektrischen Widerstands $\rho \sim T^\epsilon$ bestimmt, sehr sensitiv bezüglich der Stärke der Streuung der Quasiteilchen an Störstellen ist. Der Exponent hängt somit von der mittleren freien Weglänge l ab: $\epsilon = \epsilon(l)$. Für sehr kurze freie Weglängen („dirty limit“) konnte ein Exponent von $\epsilon \approx 3/2$ abgeleitet werden. Mit größer werdender freien Weglänge wird eine Verringerung des Exponenten ($\epsilon \rightarrow 1$) vorhergesagt [Rosch 99], auch wenn für ideal saubere Proben $\epsilon=2$ erwartet wird [Hlubina 95]. Qualitativ kann dieses Verhalten verstanden werden, wenn man annimmt, dass durch Störstellen-Streuung eine Mittelung der Streuraten über alle Bereiche der Fermifläche stattfindet und so das singuläre Streuverhalten auf den „hot lines“ stärker zum Tragen kommt [Rosch 99].

Im Fermiflüssigkeits-Zustand, für den nur eine einzige Energieskala relevant ist, erwartet man einen temperaturunabhängigen Grüneisenparameter und daher eine Proportionalität zwischen dem Koeffizienten der thermischen Ausdehnung und der spezifischen Wärme. Der Ausdehnungskoeffizient ist eine differenzielle Größe der Freien Energie bezüglich der Temperatur und des Volumens, d.h. damit auch bezüglich eines möglichen Kontrollparameters, der ein Maß für den Abstand des Systems zum QKP darstellt. Da am QKP der Quantenphasenübergang in Abhängigkeit des Kontrollparameters durchlaufen wird, kann eine besondere Sensitivität des Ausdehnungskoeffizienten auf Änderungen des Grundzustands nahe des QKP erwartet werden. Mit einigen vereinfachenden Annahmen konnte gezeigt werden, dass der effektive Grüneisenparameter mit dem Kontrollparameter g so zusammenhängt, dass der Grüneisenparameter bei

¹¹ $k_B T_0$: charakteristische Energie der niederenergetischen afm Fluktuationen.

Annäherung an den QKP ($g=g_c$) divergieren kann [Kambe 97].

$$\Gamma_{\text{eff}} = \Gamma_{\alpha,C} \sim \frac{1}{\sqrt{g - g_c}} \quad (4.12)$$

Ein entsprechendes Verhalten konnte beispielsweise in der Schwere-Fermionen-Verbindung $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ru}_2\text{Si}_2$ beobachtet werden. Dieses System, in dem die Dotierung x als Kontrollparameter fungiert, weist für $x \geq x_c=0,08$ eine afm Ordnung auf. Der effektive Grüneisenparameter ist in der unmagnetischen Phase ($x < x_c$) für $T < 1,5\text{K}$ temperaturunabhängig, steigt aber mit Annäherung an den QKP bei x_c von $\Gamma_{\text{eff}}(x=0) \approx 150$ auf $\Gamma_{\text{eff}}(x=0,05) \approx 220$ an [Kambe 97].

4.3 Supraleitung

In „klassischen“ BCS-Supraleitern entfalten bereits wenige at.% magnetischer Ce^{3+} -Ionen eine stark paarbrechende Wirkung. Umso erstaunlicher war daher die Entdeckung von Supraleitung im Schwere-Fermionen-System CeCu_2Si_2 [Steglich 79]. Da Supraleitung hier in der Nähe einer magnetischen Instabilität auftritt, werden unkonventionelle supraleitende Zustände diskutiert. Der Begriff „unkonventionell“ kann sich dabei auf zweierlei beziehen:

- Der Ordnungsparameter (OP) der Supraleitung wird als unkonventionell bezeichnet, wenn mit Eintritt in den supraleitenden Zustand neben der Eichsymmetrie weitere Symmetrien gebrochen werden. In diesem Fall, der i.Allg. mit einer starken Anisotropie des OP im \mathbf{k} -Raum verknüpft ist, ist die Symmetrie des OP niedriger als diejenige der zu Grunde liegenden (renormierten) Fermifläche. Die Energielücke im Anregungsspektrum des supraleitenden Zustands verschwindet auf Punkten oder entlang von Linien auf der Fermifläche.
- Die attraktive Wechselwirkung, die zur Bildung der Cooperpaare führt, wird als „unkonventionell“ bezeichnet, wenn sie nicht phononischer Natur ist.

In superfluidem ^3He wird die Paarwechselwirkung auf Spinfluktuationen zurückgeführt. Die Anisotropie des zu Grunde liegenden magnetischen Mechanismus bedingt einen ebenfalls anisotropen Ordnungsparameter. Zumindest für ^3He hängen die beiden oben genannten Aspekte der unkonventionellen Supraleitung daher eng miteinander zusammen. Auf Grund der Nähe der Schwere-Fermionen-Systeme zu einer magnetischen Instabilität werden daher für diese Verbindungen ähnliche Mechanismen wie in ^3He diskutiert.

In Schwere-Fermionen-Systemen ist auf Grund der Spin-Bahn-Kopplung die Rotationssymmetrie im Spinraum gebrochen; zur Klassifizierung der Ordnungsparameterstruktur muss deshalb auf die Parität zurückgegriffen werden. „Singulett“ ($S=0$)- und „Triplett“ ($S=1$)-Zustände der

Cooperpaare entsprechen dann Zuständen gerader und ungerader Parität¹². Die Gap-Funktion (Ordnungsparameter) läßt sich schreiben als:

$$\hat{\Delta}(\mathbf{k}) = \psi(\mathbf{k})i\sigma^y \quad (S = 0) \quad (4.13)$$

$$\hat{\Delta}(\mathbf{k}) = (\hat{\sigma}\mathbf{d}(\mathbf{k}))i\sigma^y \quad (S = 1) \quad (4.14)$$

wobei $\psi(\mathbf{k}) = \psi(-\mathbf{k})$ ein gerader Skalar und $\mathbf{d}(\mathbf{k}) = -\mathbf{d}(-\mathbf{k})$ eine ungerade Vektorfunktion ist. σ^y ist eine der Pauli-Spin-Matrizen. Entsprechend den einzelnen irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppe, die der Kristallstruktur der betrachteten Verbindung zu Grunde liegt, werden die Funktionen ψ und \mathbf{d} bestimmt. Die verschiedenen Darstellungen können ein-, zwei- oder dreidimensional sein und besitzen damit eine entsprechende Anzahl von Basisfunktionen. Der zu einer Darstellung gehörende Ordnungsparameter wird durch eine anteilige Überlagerung der einzelnen Basisfunktionen beschrieben, er ist demnach ebenfalls ein- oder mehrkomponentig. Die allgemeinste Form des OP erhält man durch Aufsummieren der Beiträge aller irreduziblen Darstellungen.

Ebenso wie in ^3He , das verschiedene superfluide Pasen mit unterschiedlichen Symmetrieeigenschaften ausbilden kann, werden auch im Schwere-Fermionen-Supraleiter UPt_3 unterschiedliche supraleitende Zustände beobachtet¹³. Das Auftreten unterschiedlicher supraleitender Phasen kann in zweifacher Hinsicht interpretiert werden.

- Die unterschiedlichen supraleitenden Phasen können verschiedenen, (eher zufällig) nahezu entarteten Darstellungen des OP zugeordnet werden.
- Die beiden supraleitenden Zustände entstehen durch die Aufhebung der Entartung innerhalb einer einzigen Darstellung des OP. Die Aufspaltung der Zustände und somit auch der Übergangstemperatur T_c erfolgt hierbei auf Grund der Präsenz eines symmetriebrechenden Feldes¹⁴.

Beide Szenarien basieren dabei auf einer unkonventionellen Ordnungsparameterstruktur, wobei letzteres einen mehrkomponentigen OP verlangt.

¹²Im Orbital-Bild sind Zustände mit geradem Drehimpuls $l=0,2,\dots$ (s,d,...-Welle) von gerader Parität und solche mit $l=1,3,\dots$ (p,f,...-Welle) von ungerader Parität.

¹³Im Schwere-Fermionen-System (UTh) Be_{13} existiert für einen engen Bereich der Thoriumkonzentration innerhalb der supraleitenden Phase ein weiterer Phasenübergang. Eine Änderung des supraleitenden Zustands [Rauchschwalbe 87] wird dabei ebenso diskutiert wie eine Koexistenz von Supraleitung und langreichweitiger magnetischer Ordnung [Batlogg 85].

¹⁴Im Falle von UPt_3 wird ein schwacher Antiferromagnetismus für die Aufhebung der Entartung verantwortlich gemacht.

Supraleitung mit intrinsischen magnetischen Eigenschaften

Supraleiter mit besonderen Symmetrieeigenschaften können einen supraleitenden Zustand mit einem intrinsischen magnetischen Moment erzeugen [Volovik 85]. Hierfür muss allerdings eine mehrkomponentige Ordnungsparameterstruktur vorliegen. So enthält beispielsweise die Symmetriegruppe G für kubische Systeme wie UBe_{13} zwei dreidimensionale irreduzible Darstellungen. Der zugehörige OP läßt sich mit den Basisfunktionen $\Phi^{(i)}(\mathbf{k})$ darstellen als

$$\hat{\Delta}(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^3 \eta_i \Phi^{(i)}(\mathbf{k}) \quad (4.15)$$

Die den einzelnen Komponenten zuzuordnenden Koeffizienten η_i sind komplexe Größen.

$$\eta = \eta' + i\eta'' \quad (4.16)$$

Die möglichen supraleitenden Zustände werden mittels eines Ginsburg-Landau-Formalismus gewonnen, wobei die Freie Energie F als Funktion der η_i des Ordnungsparameters entwickelt wird und F zu minimieren ist. Unter speziellen Bedingungen kann der supraleitende Zustand neben der gebrochenen Eichsymmetrie auch durch eine Brechung der Zeitumkehrinvarianz gekennzeichnet sein, d.h. die Zeitumkehrtransformation

$$\eta \rightarrow \eta^* \quad (4.17)$$

führt den Zustand in einen anderen über, der mit dem Ausgangszustand nicht über eine einfache Eichtransformation

$$\eta \rightarrow \eta \cdot e^{i\phi} \quad (4.18)$$

verknüpft ist. Für einen solchen intrinsisch komplexen Zustand kann dann ein Drehimpulsvektor \mathbf{l} mit

$$\mathbf{l} \sim \eta' \times \eta'' \quad (4.19)$$

eingeführt werden. Da dieser eine gerichtete Größe darstellt, wird hier die zusätzliche Symmetrieeigniedrigung deutlich. Die physikalische Bedeutung des Vektors \mathbf{l} liegt in der Angabe der Richtung eines (spontanen) magnetischen Moments¹⁵. Ein solcher Zustand kann sowohl bei gerader als auch bei ungerader Parität der Ordnungsparameterstruktur realisiert sein.

Der Drehimpulsvektor \mathbf{l} liegt entlang einer der Symmetrieachsen des Systems. Die Symmetrieeigenschaften dieser Achsen bestimmen dann den Grad der Entartung des supraleitenden Zustands. Innerhalb des Supraleiters kann es daher zur Ausbildung von Domänen mit jeweils unterschiedlicher Richtung von \mathbf{l} kommen.

Entsprechend den für superfluides ^3He an einer Grenzfläche auftretenden Strömen wird auch für den Supraleiter eine nicht verschwindende Stromdichte an der Domänengrenze erwartet.

¹⁵Anschaulich kann man sich Ringströme der Cooperpaare in einer Ebene senkrecht zu \mathbf{l} vorstellen.

Die Eigenschaften dieser Domänengrenzen, insbesondere hinsichtlich des Pinnings von Vortices werden z.Z. intensiv untersucht [Sigrist 91, Sigrist 99]. Da die Richtungsänderung des Drehimpulses \mathbf{l} an der Domänengrenze in der Quantisierungsbedingung der Vortices mit zu berücksichtigen ist, können dort Vortices mit gebrochenzahligem Flussquant existieren. Reihen diese sich entlang der Domänengrenze auf, so wirken sie als starke Barriere für die Bewegung der regulären Flussquanten. Dieses erhöhte Pinning kann in Messungen des „flux-creep“ detektiert werden¹⁶. Es ist jedoch vom Einzel-Vortex-Pinning an Störstellen dadurch zu unterscheiden, dass die kritische Stromdichte j_c nur vom Einzel-Vortex-Pinning, nicht jedoch von der Domänenbildung abhängt [Sigrist 99].

4.4 Koexistenz von Supraleitung und Magnetismus

In manchen Schwere-Fermionen-Verbindungen koexistieren Supraleitung und eine langreichweitige magnetische Ordnung. Tritt letztere in Form einer (itineranten) Spindichtewelle (SDW) auf, so koexistieren beide Ordnungsparameter auf der Fermifläche. Dies setzt bereits eine anisotrope Gapstruktur des supraleitenden Zustands voraus, da für einen konventionellen isotropen Ordnungsparameter $|\Delta_{\mathbf{k}}| \neq 0 \forall \mathbf{k}$ gilt [Machida 87].

Für eine SDW innerhalb eines supraleitenden Zustands¹⁷ ($T_N < T_c$) konnte gefolgert werden, dass der anisotrope supraleitende Zustand eine inhärente Instabilität gegenüber der Bildung einer Spindichtewelle besitzt [Machida 87, Machida 87a]. Dabei stehen die Bereiche um die Knotenpunkte auf der Fermifläche ($|\hat{\Delta}(\mathbf{k})| = 0$) für die Bildung der SDW zur Verfügung.

Zur Beurteilung der relativen Stabilität einer SDW bezüglich der verschiedenen supraleitenden Zustände sind die Parität der Gap-Funktion

$$\hat{\Delta}(-\mathbf{k}) = \pm \hat{\Delta}(\mathbf{k}) \quad (4.20)$$

(gerade oder ungerade) und die Translationssymmetrie¹⁸

$$\hat{\Delta}(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) = \pm \hat{\Delta}(\mathbf{k}) \quad (4.21)$$

(gerade oder ungerade) des supraleitenden Zustands entscheidend. Entsprechend beider Symmetrieeigenschaften lassen sich für Supraleitung und SDW günstigere und weniger günstige Zustände bestimmen [Kato 87, Kato 88]. Zustände mit jeweils einer geraden und einer ungeraden Symmetrieeigenschaft erwiesen sich in den Voraussagen als stabiler im Vergleich zu jenen mit rein gerader bzw. ungerader Symmetrie [Machida 87].

¹⁶Ein entsprechender Zustand wird daher für die Systeme UPt_3 [Amann 98] und $(\text{UTh})\text{Be}_{13}$ [Mota 99], aber auch für den Perowskit-Supraleiter Sr_2RuO_4 [Mota 99a] diskutiert.

¹⁷Dieser Fall wird für $(\text{UTh})\text{Be}_{13}$ diskutiert [Machida 87].

¹⁸ \mathbf{Q} beschreibt den Propagationsvektor der SDW.

Die in den in Frage kommenden Systemen auftretenden magnetischen Momente können sehr klein sein¹⁹. Dies wird auf die durch die Fermiflächen-Topologie vorgegebene beschränkte Anzahl der Zustände, die für die Bildung der SDW zur Verfügung stehen, zurückgeführt [Machida 87].

¹⁹Für den Schwere-Fermionen-Supraleiter UPt₃, in dem bei tiefen Temperaturen Antiferromagnetismus und Supraleitung koexistieren, wird ein magnetisches Moment von $0,02\mu_B$ berichtet [Aeppli 88].

5. Nicht-Fermiflüssigkeits-Verhalten in CeNi_2Ge_2

5.1 Einführung

CeNi_2Ge_2 kristallisiert in der tetragonalen ThCr_2Si_2 -Struktur und besitzt ein Einheitszellenvolumen von $V=170,2\text{\AA}^3$. Die Gitterparameter betragen dabei $a=4,156\text{\AA}$ sowie $c=9,857\text{\AA}$ ¹ [Gegenwart 98]. Auf Grund des hohen Sommerfeldkoeffizienten von $\gamma=0,35\text{J/K}^2\text{mol}$ konnte CeNi_2Ge_2 als unmagnetisches Schweres-Fermionen-System mit einer Kondo-Gitter-Temperatur von $T^* \approx 30\text{K}$ identifiziert werden [Knopp 88]. Aus einem Curie-Weiss-artigen Verlauf der Suszeptibilität bei hohen Temperaturen ist das magnetische Moment am Cer-Platz zu $\mu=2,8\mu_B$ bestimmt worden [Fukuhara 96].

In der Legierungsreihe $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Ge}_2$ tritt für Nickelkonzentrationen $x \leq 0,8$ ein antiferromagnetischer (afm) Phasenübergang auf. Das sich entwickelnde komplexe magnetische Phasendiagramm zeigt Abb. 5.1. Extrapoliert man darin den Verlauf der Néel-Temperatur T_N , welche mit zunehmender Nickelkonzentration unterdrückt wird, zu größeren Nickelkonzentrationen, so wird in unmittelbarer Nähe zu reinem CeNi_2Ge_2 eine vollständige Unterdrückung des afm Übergangs erwartet. Das Kondo-Gitter-System CeNi_2Ge_2 befindet sich daher nahe einer magnetischen Instabilität². Für entsprechende Systeme nahe eines quantenkritischen Punkts (QKP) wird vorhergesagt, dass der Grundzustand nicht im Bild einer Landau-Fermiflüssigkeit beschrieben werden kann. Die Anwendbarkeit alternativer Konzepte wie das einer verallgemeinerten Fermiflüssigkeit können nun an CeNi_2Ge_2 überprüft werden.

Mehrere Aspekte lassen dabei CeNi_2Ge_2 als besonders geeignete Substanz zur Untersuchung

¹ a bezeichnet die Gitterkonstante in der basalen Ebene, c diejenige senkrecht dazu.

²Untersuchungen an einer neuen Probengeneration CeNi_2Ge_2 mit teilweise geringfügiger Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung erinnern an die komplexe Phänomenologie wie sie von CeCu_2Si_2 [Gegenwart 98b] bekannt ist. So tritt in weitgehend stöchiometrischen Proben für $B > 6\text{T}$ eine bisher nicht genauer spezifizierte Phase B auf. In einigen Ge-reichen Proben ließ sich eine der A-Phase in CeCu_2Si_2 (ein evtl. unkonventioneller Spindichtewellen-Zustand) vergleichbare Signatur im elektrischen Widerstand auflösen, während Ni-reiche Proben den „onset“ von Volumensupraleitung zeigen. Sollte die Existenz der magnetischen A-Phase in CeNi_2Ge_2 weiter erhärtet werden, so ließe sich der QKP in CeNi_2Ge_2 auch über eine Unterdrückung der A-Phase zu $T_A \rightarrow 0$ lokalisieren [Steglich 2000a].

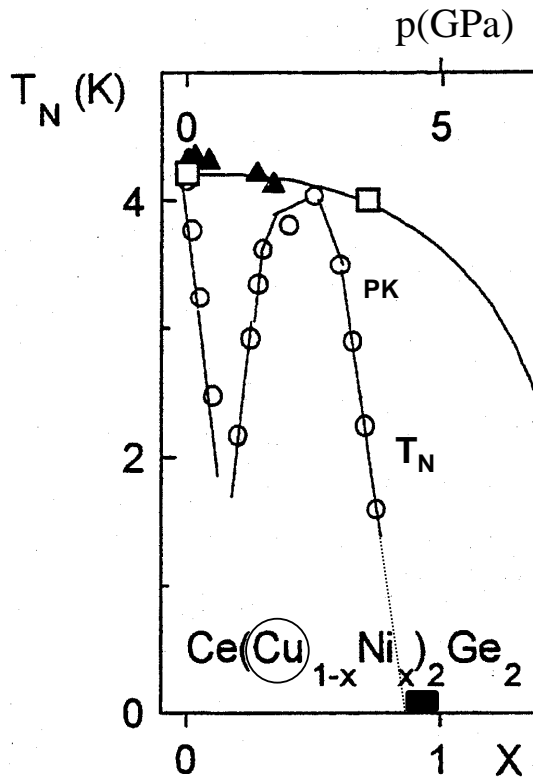


Abbildung 5.1: Néel-Temperatur T_N der afm Ordnung in polykristallinem $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Ge}_2$ in Abhängigkeit der Nickelkonzentration x (offene Kreise) und von CeCu_2Ge_2 als Funktion des Drucks p (ausgefüllte Dreiecke: $\chi(T)$, offene Quadrate: $\rho(T)$ [Jaccard 92, Jaccard 95]); entnommen aus [Steglich 96].

von Nicht-(Landau)-Fermiflüssigkeitseffekten erscheinen. Zwei Kategorien von Systemen sind bisher in diesem Zusammenhang untersucht worden.

- In den Schwere-Fermionen-Verbindungen CeCu_6 [v. Loehneysen 96] und CeRu_2Si_2 [Kambe 96] kann das System durch Dotierung nahe an die afm Instabilität herangeschoben werden. Allerdings ist in diesen Fällen nicht klar, inwieweit Nicht-Fermiflüssigkeits (NFF)-Effekte durch Unordnung [Castro Neto 98] verändert oder sogar erst hervorgerufen werden.
- Antiferromagnetisch ordnende Kondo-Gitter-Systeme wie CePd_2Si_2 [Grosche 96], [Mathur 98] und CeIn_3 [Mathur 98] können durch hydrostatischen Druck in die Nähe der afm Instabilität gebracht werden. Eine vollständige thermodynamische Analyse ist für diese Systeme auf Grund der hohen anzuwendenden Drücke jedoch oftmals nicht möglich.

In drei undotierten Schwere-Fermionen-Systemen können jedoch NFF-Effekte bereits unter Atmosphärendruck untersucht werden: UBe_{13} , CeCu_2Si_2 und das isostrukturelle CeNi_2Ge_2 . In den beiden erstgenannten Systemen mit ungewöhnlich großen Quasiteilchenmassen (300-

$500m_0$)³ und erstaunlich hohen Restwiderständen von 10 bis $30\mu\Omega\text{cm}$ [Gegenwart 98], [Steglich 97] verhindert allerdings die einsetzende Supraleitung eine Untersuchung der NFF-Effekte bei tiefsten Temperaturen. In CeNi_2Ge_2 tritt Supraleitung bei Anlegen eines hydrostatischen Drucks auf [Lister 97]. Inwieweit Volumensupraleitung auch unter Atmosphärendruck - ggf. bedingt durch eine geringe Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung - auftreten kann, wird derzeit intensiv untersucht [Steglich 2000].

Mit CeNi_2Ge_2 können NFF-Eigenschaften im Tieftemperaturlimit und bei kleinsten Magnetfeldern an einem System hoher kristalliner Güte studiert werden.

Stark anisotrope und kurzreichweitige Quantenfluktuationen sind in CeNi_2Ge_2 bisher im Bereich von $T=30\text{K}$ beobachtet worden. Im äußeren Magnetfeld führen diese bei $B \approx 42\text{T}$ zu einem metamagnetischen Phasenübergang [Fukuhara 95]. Zu tiefen Temperaturen wurden bisher kritische magnetische Fluktuationen an einer aktuellen Probengeneration im elektrischen Widerstand ($T \geq 10\text{mK}$) und der spezifischen Wärme ($T \geq 400\text{mK}$)⁴ untersucht [Gegenwart 98, Hellmann 97]. Über eine Messung des Ausdehnungskoeffizienten kann auch eine thermodynamische Messgröße bis zu tiefsten Temperaturen verfolgt werden. Ferner sollen Probenabhängigkeiten des NFF-Verhaltens untersucht und somit eine bereits aus Messungen des elektrischen Widerstands gewonnene Systematik [Gegenwart 98] ergänzt werden.

5.2 Probencharakterisierung

Die hier untersuchten polykristallinen Proben (PK) sind mit Ausgangsmaterialien hoher Reinheit (Ce4N , Ni4N7 , Ge6N) in einem Argon-Lichtbogenofen hergestellt und anschließend für 120h bei 800°C getempert worden. Strukturuntersuchungen ergaben für alle hier diskutierten Proben, dass innerhalb des Auflösungsvermögens von etwa 5% keine Fremdphasen vorliegen. Durch eine systematische Untersuchung des elektrischen Widerstands in Abhängigkeit der Probenzusammensetzung konnte geschlossen werden [Brosch 97], dass die für einen Platzwechsel von Nickel- und Germanium-Atomen notwendige Energie in CeNi_2Ge_2 deutlich größer ist als diejenige für einen Wechsel von Kupfer und Silizium in CeCu_2Si_2 . Dies reduziert in CeNi_2Ge_2 die thermisch induzierte Fehlstellenbildung und lässt damit einen deutlich niedrigeren Restwiderstand erwarten als in CeCu_2Si_2 [Geibel 99]. Diese Einschätzung wird durch Widerstandsmessungen bestätigt [Gegenwart 98] und unterstreicht, dass mit CeNi_2Ge_2 ein System mit sehr geringer Unordnung betrachtet werden kann.

Einige charakteristische Daten des elektrischen Widerstands der hier untersuchten CeNi_2Ge_2 -

³ m_0 bezeichnet die Masse freier Elektronen.

⁴Neueste Messungen der spezifischen Wärme bis zu $T=50\text{mK}$ sollen die Lücke zu tiefsten Temperaturen schließen [Langhammer 2000].

Einwaage	Proben-Nr.	Probenbez.	ρ_{300K}/ρ_0	ρ_0 ($\mu\Omega\text{cm}$)
CeNi ₂ Ge ₂	PK#29015	TPh259	22	2,7
Ce _{1.005} Ni ₂ Ge ₂	PK#30274	TPh233	140	0,43

Tabelle 5.1: Charakteristika des elektrischen Widerstands der untersuchten CeNi₂Ge₂-Proben.

Proben PK#29015 und PK#30274 sind in Tabelle 5.2 aufgelistet.

Im Gegensatz zu PK#29015 wird für PK#30274 aus Messungen des elektrischen Widerstands auf die Ausbildung eines supraleitenden Zustands für $T < 100\text{mK}$ geschlossen [Gegenwart 99]. Allerdings liegt selbst bei der tiefsten erreichbaren Temperatur noch keine Volumensupraleitung vor, so dass in einer thermodynamischen Größe wie dem Ausdehnungskoeffizienten kein signifikanter Effekt erwartet werden kann.

5.3 Messergebnisse - Thermische Ausdehnung

Die Untersuchungen an CeNi₂Ge₂ PK#30274, dem Kristall mit dem geringeren Restwiderstand, ergeben im untersuchten Temperaturintervall von $50\text{mK} \leq T \leq 6\text{K}$ keinen Hinweis auf

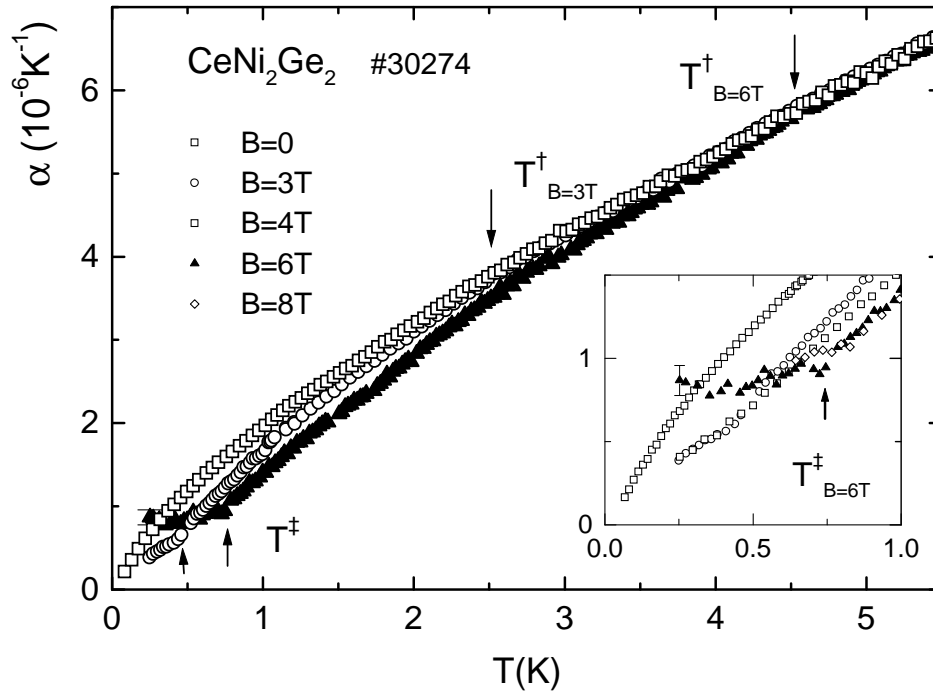


Abbildung 5.2: Thermischer Ausdehnungskoeffizient α von CeNi₂Ge₂ PK#30274.

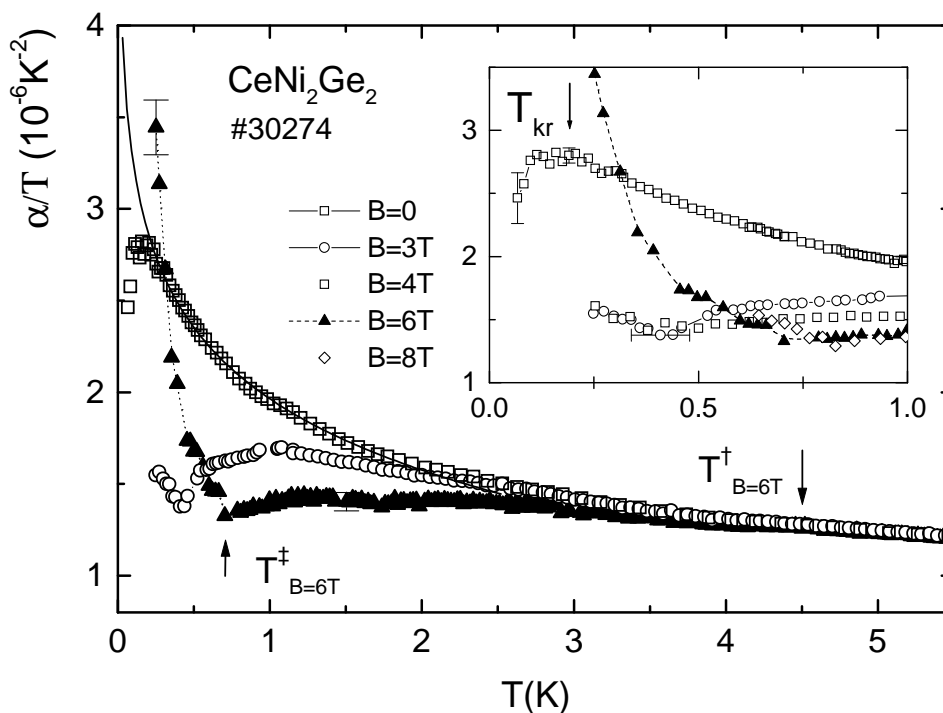


Abbildung 5.3: Thermischer Ausdehnungskoeffizient von CeNi_2Ge_2 PK#30274 aufgetragen als α/T vs T . Anpassung für $B=0$ und $206\text{mK} \leq T \leq 2\text{K}$ mit $\alpha/T = a - b \cdot \log(T)$, $a = 1,9647 \pm 0,0034$ und $b = 0,5612 \pm 0,02$; a und b jeweils in den Einheiten $[a] = [b] = 10^{-6}\text{K}^{-2}$.

eine Phasenübergangsanomalie, siehe Abb. 5.2. Der Verlauf der Kurve mit $B=0$ ist durch eine zunehmende Steigung für $T \rightarrow 0$ gekennzeichnet. Wie in der Auftragung des Ausdehnungskoeffizienten α vs T nur sehr schwer zu erkennen ist, liegt bei $T \approx 1\text{K}$ eine kleine schulterartige Anomalie⁵ vor.

Wird ein äußeres Magnetfeld angelegt, so lassen sich zwei Beobachtungen machen.

- Aus einem bei hohen Temperaturen übereinstimmenden Verlauf mit der Kurve bei $B=0$ fallen die Messungen im Magnetfeld unterhalb einer Temperatur T^\ddagger zu kleineren Absolutwerten hin ab. Die Temperatur T^\ddagger schiebt dabei mit zunehmendem Feld zu höheren Werten.
- Im Magnetfeld nimmt die Steigung der Kurve für $T < T^\ddagger$ wieder ab. Je größer das Magnetfeld, umso flacher erscheint der Kurvenverlauf unterhalb von T^\ddagger .

Das Inset von Abb. 5.2 zeigt den Tieftemperaureausschnitt mit den Kurven für alle gemessenen Felder von $B=0, 3\text{T}, 4\text{T}, 6\text{T}$ und 8T . Da sich eine Fermiflüssigkeit in einem näherungswei-

⁵Deutlicher erscheint diese Anomalie in einer Auftragung α/T vs T , vgl. Abb. 5.3.

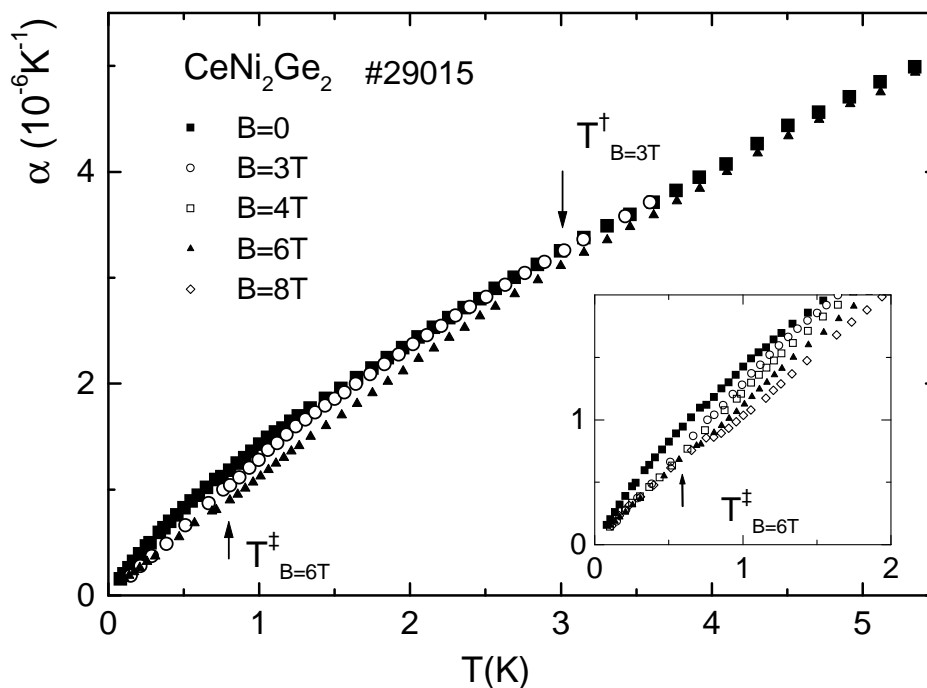


Abbildung 5.4: Thermischer Ausdehnungskoeffizient, α , an CeNi_2Ge_2 PK#29015.

se temperaturunabhängigen Verlauf von α/T bzw. C/T widerspiegelt, ist eine entsprechende Auftragung in Abb. 5.3 gewählt. Für verschwindendes Magnetfeld erkennt man einen divergierenden Anstieg für $T \rightarrow 0$, der bei einer kritischen Temperatur von $T_{\text{kr}} \approx 200\text{mK}$ abbricht. α/T verläuft dann über ein Maximum. Während die Fehlerbalken im Gesamtbild von Abb. 5.3 den Fehler der Messdaten eines Messlaufs wiedergeben, repräsentieren die Fehlerbalken im Inset die Streuung zwischen verschiedenen Messläufen unter gleichen äußeren Bedingungen. Inwieweit für die Messung mit $B=0$ bei tiefsten Temperaturen tatsächlich ein Absinken in α/T zu beobachten ist, kann nicht mit Sicherheit entschieden werden.

Die im Magnetfeld beobachtete Abweichung vom Verlauf bei $B=0$ äußert sich in α/T für $T < T^\ddagger$ in einem schwach ausgebildeten Maximum, das in höheren Feldern zunehmend verbreitert. Bei tiefsten Temperaturen ist bei T^\ddagger ein erneuter Anstieg in α/T zu beobachten.

In den Abbildungen 5.4 und 5.5 sind für CeNi_2Ge_2 PK#29015 die Resultate der thermischen Ausdehnung als α und α/T dargestellt. Die generelle Phänomenologie ist der von PK#30274 sehr ähnlich. Der Absolutwert des Ausdehnungskoeffizienten liegt jedoch für PK#29015 im gesamten untersuchten Temperaturbereich unterhalb desjenigen von PK#30274. Da ein anisotropes Ausdehnungsverhalten zwischen den Messrichtungen parallel und senkrecht zur basalen Ebene erwartet werden kann⁶, weisen die Ausdehnungsmessungen an den Polykristallen auf un-

⁶vgl.: Anisotropie des Ausdehnungsverhaltens in CeCu_2Si_2 [Lang 91].

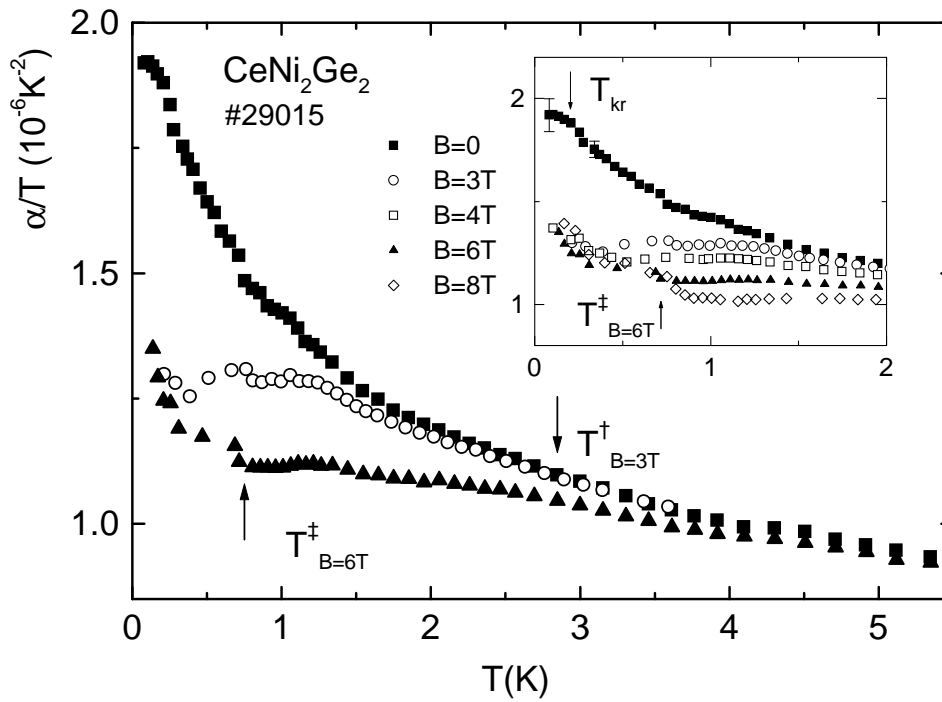


Abbildung 5.5: α/T vs T für CeNi_2Ge_2 PK#29015.

terschiedliche kristallografische Vorzugsrichtungen entlang der jeweiligen Messrichtung hin⁷. Wie für PK#30274 nimmt bei $B=0$ auch für PK#29015 die Steigung der Ausdehnungskurve für $T \rightarrow 0$ zu. Auch ist wie in Abb. 5.5 sichtbar die schulterartige Anomalie bei $T \approx 1\text{K}$ deutlich aufzulösen. Legt man ein Magnetfeld an, so weichen die Ausdehnungskurven unterhalb T^\ddagger zu kleineren Absolutwerten ab, behalten jedoch qualitativ ihren Verlauf bei. Für $T < T^\ddagger$ wird die Steigung in $\alpha(T)$ geringer. Dieser Effekt ist allerdings schwächer ausgeprägt als in PK#30274⁸. In einer Auftragung α/T vs T äußert sich dies dann für PK#29015 in einem schwächeren Anstieg der Kurve für $T < T^\ddagger$ als in PK#30274. Auch bei endlichen Magnetfeldstärken fällt für PK#29015 der Anstieg in α/T für $T < T^\ddagger$ deutlich schwächer aus als in PK#30274. Die Temperaturen T^\ddagger und T^\ddagger schieben mit größerer Feldstärke zu höheren Werten.

Für CeNi_2Ge_2 PK#29015 erkennt man in Abb. 5.5, dass bei verschwindendem Magnetfeld der divergierende Anstieg von α/T für $T < T_{\text{kr}} \approx 170\text{mK}$ in einen nahezu flachen Verlauf von $\alpha(T)/T$ übergeht. Dies stimmt mit den Beobachtungen an PK#30274 weitgehend überein.

⁷Ein mit den gewonnenen Ausdehnungsdaten bestimmter effektiver Grüneisenparameter $\Gamma_{\text{eff}} = \Gamma_{\alpha,C}$ würde auf Grund dieser Probenabhängigkeiten nicht die intrinsischen Eigenschaften von CeNi_2Ge_2 widerspiegeln. Auf eine entsprechende Analyse wird deshalb im Folgenden verzichtet.

⁸Vergleiche hierzu insbesondere die Kurven für $B=6\text{T}$ zwischen den Proben PK#30274 und PK#29015.

CeNi ₂ Ge ₂	PK#30274			PK#29015		
B(T)	T^\dagger (K)	T^\ddagger (K)	T_{kr} (K)	T^\dagger (K)	T^\ddagger (K)	T_{kr} (K)
0	-	-	0,19	-	-	0,17
2	-	-	-	2,70	-	-
3	2,5	0,44	-	3,02	0,40	-
4	-	0,50	-	4,70	0,6	-
6	4,6	0,73	-	5,80	0,7	-
8	5,2	0,83	-	> 6	0,8	-

Tabelle 5.2: Charakteristische Temperaturen des Ausdehnungsverhaltens von CeNi₂Ge₂. T_{kr} : Abweichung von der kritischen Überhöhung in α/T . T^\dagger : Abweichung der Messkurven ($B > 0$) vom Verlauf bei $B=0$. T^\ddagger : Tieftemperaturanstieg in α/T für $B > 0$.

Allerdings liegen in PK#29015 keine Anzeichen für ein Absinken von α/T zu den tiefsten hier erreichbaren Temperaturen hin vor.

5.4 Analyse und Diskussion

5.4.1 Thermodynamische Größen

Die in Abb. 5.3 gezeigte logarithmische Anpassung an die Daten des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von PK#30274 gibt den Kurvenverlauf für $200\text{mK} < T < 1,8\text{K}$ annähernd wieder. Eine Auftragung der Daten mit logarithmischer Temperaturskala liegt daher nahe. Da zum gegenwärtigen Zeitpunkt keine Daten der spezifischen Wärme für PK#30274 vorliegen, werden zum Vergleich $C(T)$ -Messungen an einer Probe bestehend aus mehreren Kristallen der Bezeichnung PK#30166⁹ und PK#30167 herangezogen [Hellmann 97, Gegenwart 99].

Einen Vergleich beider Größen zeigt Abb. 5.6. C bezeichnet den Ce-Beitrag zur spezifischen Wärme unter Abzug der Phononen- und Kernspinanteile. Die wesentlichen Beobachtungen für $B=0$ lassen sich in vier Aspekten zusammenfassen:

- Die bereits im Ausdehnungskoeffizient aufgetretene schulterartige Anomalie bei $T \approx 1\text{K}$ ist auch in den Daten der spezifischen Wärme zu beobachten.
- Im Temperaturintervall $200\text{mK} < T < 1,8\text{K}$ und für $B=0$ kommt der Kurvenverlauf in beiden thermodynamischen Messgrößen einem logarithmischen Anstieg nahe. Die ähnliche Temperaturabhängigkeit von $\alpha(T)$ und $C(T)$ weist dabei auf einen nahezu temperatur-

⁹CeNi₂Ge₂ PK#30166 hat folgende Widerstandscharakteristika: $\rho_0=0,34\mu\Omega\text{cm}$, $\rho_{300\text{K}}/\rho_0=177$.

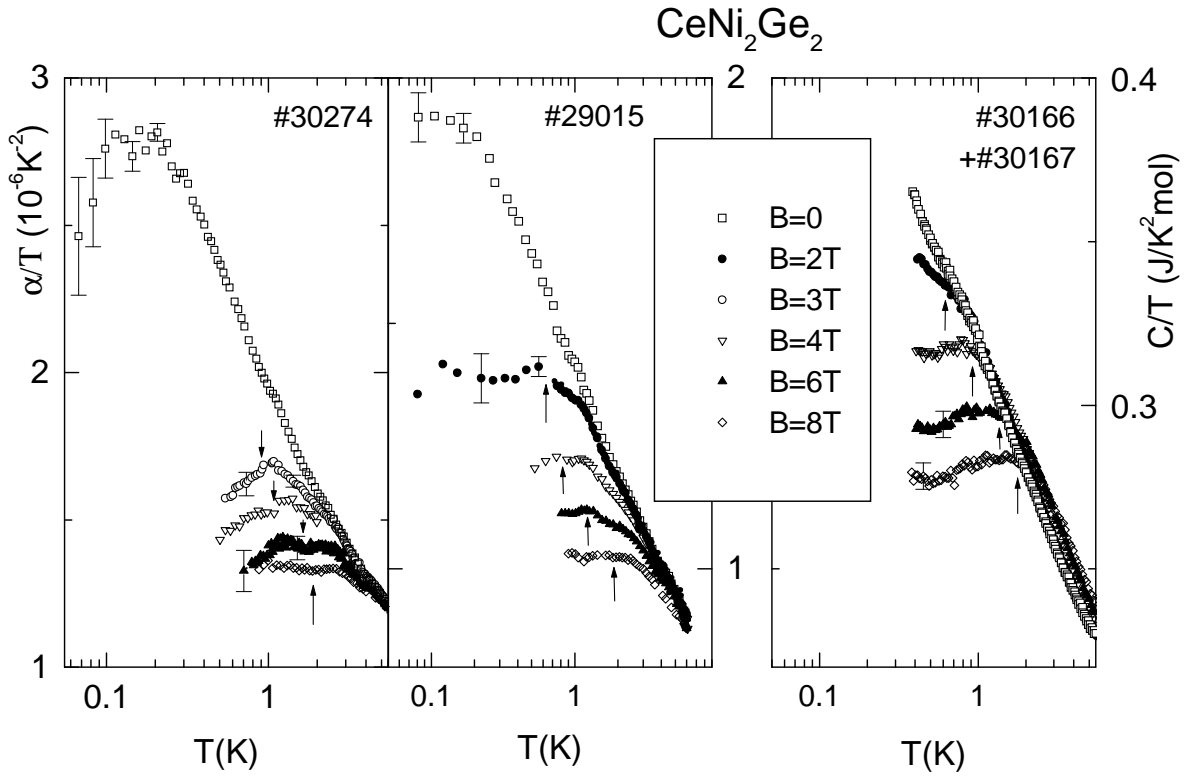


Abbildung 5.6: Linkes Teilbild: α/T vs $\log(T)$ für CeNi_2Ge_2 PK#30274 und PK#29015. Die Kurven für $B > 0$ sind bei T^\ddagger (Temperatur des steilen Anstiegs in α/T) abgeschnitten. Rechtes Teilbild: Ce-Beitrag zur spezifische Wärme C von PK#30166+PK#30167 (nach Abzug des Phononen- und Kernspinbeitrags) [Hellmann 97, Gegenwart 99]. Die Pfeile kennzeichnen jeweils den Übergang in ein T^2 -Verhalten des elektrischen Widerstands.

unabhängigen Grüneisenparameter hin, so dass annähernd gilt:

$$\frac{\alpha(T)}{T} \propto \frac{C(T)}{T} = \gamma \quad (5.1)$$

Unter Beibehaltung des Quasiteilchenkonzepts, wie es für eine Fermiflüssigkeit (FF) anwendbar ist, lässt sich mit $\gamma \propto m^*$ aus dem beobachteten Verhalten eine Zunahme der Quasiteilchenmasse m^* mit sinkender Temperatur ablesen. Der qualitative Verlauf der spezifischen Wärme und des thermischen Ausdehnungskoeffizienten für $T > 200\text{mK}$ korrespondiert daher zur erwarteten kritischen Erhöhung von m^* bei Annäherung an einen quantenkritischen Punkt. Quantitativ ergibt sich unter Einbeziehung der in der Literatur verfügbaren Daten von $C(T)$ für CeNi_2Ge_2 jedoch kein einheitliches Bild. Neben dem hier gezeigten nahezu logarithmischen Verlauf in C/T wird auch ein wurzelförmiges Verhalten entsprechend $C/T = \gamma_0 - b \cdot \sqrt{T}$ für $0,2\text{K} < T < 7\text{K}$ beschrieben [Aoki 97]¹⁰.

¹⁰Der residuelle Beitrag γ_0 ergibt sich für die Extrapolation $T \rightarrow 0$ und ist durch die Nähe zum QKP erhöht.

- Für $T < T_{kr} \approx 200\text{mK}$ zeigen beide im Ausdehnungsverhalten untersuchten Proben ein deutliches Abweichen vom logarithmischen Verlauf, wobei sich ein Plateau mit $\alpha/T \approx \text{const.}$ (PK#29015) bzw. ein Maximum (PK#30274) ausbildet. Messungen der spezifischen Wärme an einer frühen Probengeneration ergaben ein phänomenologisch vergleichbares Verhalten, allerdings setzte hier die Abweichung vom logarithmischen Verhalten bereits bei $T \approx 600\text{mK}$ ein [Caspary 88]. Jüngste Untersuchungen in der Gruppe von Prof. Stewart lieferten hingegen für die spezifische Wärme Ergebnisse, die bei ähnlicher Temperatur wie in den hier vorgestellten Ausdehnungsmessungen eine Abweichung vom $\log T$ -Verhalten aufweisen. Der sich ausbildende Zustand mit $C/T \approx \text{const.}$ wird mit der Bildung eines FF-Zustands in Verbindung gebracht [Koerner 99]. Dieses Tieftemperaturverhalten kann jedoch nicht als gesichert gelten, da neuere Messungen für $T < 200\text{mK}$ einen starken Anstieg („upturn“) in C/T ergeben haben [Langhammer 2000, Steglich 2000].
- Hinweise auf ein erneutes Absinken der Ausdehnungskurve α/T vs T zu tiefsten Temperaturen wurden in der Probe mit dem geringeren Restwiderstand (PK#30274) beobachtet. Ein ähnliches Verhalten kann unter Berücksichtigung des Messfehlers für PK#29015 nicht völlig ausgeschlossen werden.

Ausdehnungsverhalten und spezifische Wärme im äußeren Magnetfeld

Für $B > 0$ zeigen spezifische Wärme und Ausdehnungskoeffizient bei höheren Temperaturen bis $T \approx 6\text{K}$ weiterhin einen annähernd logarithmischen Verlauf. Dabei schiebt der Absolutwert der spezifischen Wärme im Feld leicht zu größeren Werten, während in diesem Temperaturbereich die Ausdehnung nahezu feldunabhängig ist.

Die bei tiefen Temperaturen auftretende Abweichung vom logarithmischen Verhalten erfolgt in der spezifischen Wärme relativ scharf und ist in der thermischen Ausdehnung eher verbreitert. Die charakteristische Temperatur der Abweichung T^\dagger schiebt dabei bei endlichem Magnetfeld in beiden Messgrößen zu höheren Werten. Auf Grund der unterschiedlichen Struktur lässt sich jedoch kein aus beiden Messgrößen ableitbarer gemeinsamer Wert für T^\dagger angeben.

Für $T < T^\dagger$ und $B \geq 4\text{T}$ zeigt sich in α/T und C/T ein annähernd flacher Verlauf. Im Ausdehnungsverhalten von PK#29015 ist dieses bereits bei Feldern von $B < 4\text{T}$ zu beobachten, während in PK#30274 in diesem Parameterbereich ein deutliches Maximum auftritt, das mit zunehmendem Feld verbreitert.

5.4.2 Transport: elektrischer Widerstand

Im selben Temperaturbereich ($200\text{mK} < T < 2\text{K}$), für den ein logarithmischer Verlauf in den thermodynamischen Größen festgestellt wurde, zeigt der elektrische Widerstand ein Potenz

(power-law)-Verhalten, $\rho(T) = \rho_0 + b' \cdot T^\epsilon$, $\epsilon \leq 1,5$ [Gegenwart 98, Gegenwart 99]. Der Wert des Exponenten ϵ konnte dabei direkt mit der Probenqualität in Verbindung gebracht werden. Ausgehend von Proben mit kleiner freien Weglänge l (hoher Restwiderstand ρ_0) und einem Exponenten nahe $\epsilon=1,5$ wird ϵ mit zunehmendem l (abnehmendes ρ_0) kleiner, siehe Tab. 5.3, bleibt jedoch stets größer als $\epsilon=1$. Bei Anlegen eines Magnetfelds geht das Potenz-Verhalten mit

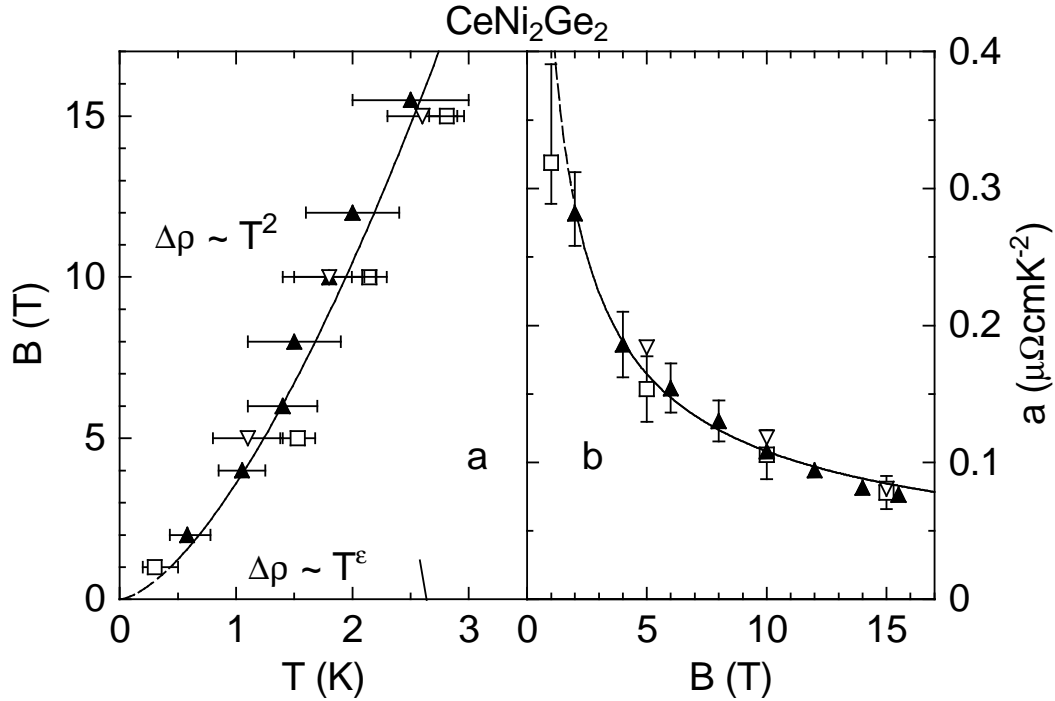


Abbildung 5.7: a) B - T -Diagramm für CeNi_2Ge_2 . Die Symbole markieren den Übergang in ein T^2 -Verhalten des elektrischen Widerstands, $\Delta\rho = \rho - \rho_0 \propto T^2$ zu tiefen Temperaturen. Offene Quadrate: PK#29015, ausgefüllte Dreiecke: PK#30274, offene Dreiecke: PK#30166. b) Magnetfeldabhängigkeit des a -Koeffizienten aus $\Delta\rho = aT^2$, Symbole wie in (a). Der a -Koeffizient bestimmt sich aus der Steigung in $(\rho - \rho_0)$ vs T^2 bei tiefen Temperaturen und festgehaltenem Magnetfeld [Gegenwart 99].

$\epsilon \leq 1,5$ zu tiefen Temperaturen in einen FF-ähnlichen Verlauf mit $\Delta\rho = \rho(T) - \rho_0 \propto T^2$ über. Die damit verbundene „crossover“-Temperatur schiebt mit zunehmendem Feld zu höheren Werten, siehe Abb. 5.7a. Sie scheint nur schwach probenabhängig zu sein und ist in Abb. 5.6 durch

CeNi_2Ge_2	ρ_0 ($\mu\Omega\text{cm}$)	ϵ
PK#29015	2,7	1,5
PK#30274	0,43	1,40
PK#30166	0,34	1,37

Tabelle 5.3: Potenz-Verhalten des elektrischen Widerstands von CeNi_2Ge_2 , $\Delta\rho \sim T^\epsilon$, in Abhängigkeit der Probenqualität (Restwiderstand ρ_0).

die eingetragenen Pfeile gekennzeichnet. Insbesondere in den Ausdehnungskurven fällt diese Temperatur nicht mit der Abweichung vom logarithmischen Verhalten zusammen. Möglicherweise spielt hier eine, wenn auch geringe Temperaturabhängigkeit des Grüneisenparameters eine Rolle.

Der Magnetwiderstand $d\rho/dB$ ist in CeNi_2Ge_2 PK#30274 für $T \geq 1,2\text{K}$ und $B \leq 2\text{T}$ negativ, ändert für $B > 2\text{T}$ jedoch sein Vorzeichen [Gegenwart 99]. Er scheint damit ebenfalls einen magnetfeldinduzierten Übergang in ein FF-ähnlichen Zustand anzudeuten.

5.4.3 Diskussion der NFF-Effekte

Inwieweit das für Systeme nahe einem afm QKP diskutierte Konzept eines „nearly antiferromagnetic Fermi liquid“ [Pines 97, Steglich 97] mit seinen spezifischen Vorhersagen der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme - mit Einschränkungen auch des thermischen Ausdehnungskoeffizienten - und des elektrischen Widerstands für CeNi_2Ge_2 Anwendung findet, soll im Folgenden untersucht werden.

CeNi_2Ge_2 -ein „nearly antiferromagnetic Fermi liquid“(NAFFL)?

Das im elektrischen Widerstand für Proben mit Restwiderständen zwischen $\rho_0 = 1,5\mu\Omega\text{cm}$ und $3,0\mu\Omega\text{cm}$ beobachtete Verhalten mit $\Delta\rho \propto T^{3/2}$ ist in Übereinstimmung mit Vorhersagen für ein NAFFL in nicht zu sauberen Proben eines dreidimensionalen Systems im Grenzfall tiefer Temperaturen und verschwindendem Magnetfeld [Millis 93, Lonzarich 94, Moriya 95]. Dieses Modell beschreibt die in der Nähe einer afm Instabilität auftretenden Spinfluktuationen im Rahmen einer verallgemeinerten Fermiflüssigkeits-Theorie. Für den Streuquerschnitt der Quasiteilchen-Quasiteilchen-Streuung wird bei Annäherung an den QKP ein divergentes Verhalten erwartet. Der dem Streuquerschnitt proportionale a -Koeffizient ergibt sich unter Einbeziehung des gefundenen $\Delta\rho(T)$ -Verlaufs zu $a(T) = \Delta\rho(T)/T^2 \propto T^{-0.5}$ und entspricht damit dem erwarteten Verhalten.

Einen weiteren Hinweis auf die Divergenz des Streuquerschnitts liefert Abb. 5.7b, in der eine magnetfeldabhängige Divergenz des a -Koeffizienten für $B \rightarrow 0$ abgelesen werden kann.

Die Messungen des elektrischen Widerstands legen somit in CeNi_2Ge_2 die Existenz eines QKP für $T \rightarrow 0$ und $B=0$ nahe.

Probenqualität und singuläres Streuverhalten

Die Abhängigkeit des Exponenten im elektrischen Widerstand ϵ von der freien Weglänge bzw. dem Restwiderstand (vgl. Tab.5.3) kann für einen afm QKP unter Berücksichtigung der Anisotropie des Streuverhaltens und von Unordnungseffekten verstanden werden. Obwohl im Grenzfall sehr sauberer Proben ($\rho_0 = 0$) auf Grund des anisotropen Streuquerschnitts für hinrei-

	Temperaturbereich	Messgröße	
		ρ	$C/T \sim \alpha/T$
NAFFL	„crossover“	$\sim T$	$\sim \ln T$
	$T \rightarrow 0$	$\sim T^{3/2}$	$\sim \sqrt{T}$
Exp.	$800\text{mK} \leq T \leq 2\text{K}$	$\sim T^{3/2}$	$\sim \ln T$
	$210\text{mK} \leq T \leq 870\text{mK}$	$\sim T^{3/2}$	$\sim \sqrt{T}$

Tabelle 5.4: Vergleich der Temperaturabhängigkeiten von ρ , C und α zwischen Experiment und NAFFL-Konzept für ein dreidimensionales System ohne Berücksichtigung von Anisotropieeffekten. Diskrepanzen sind durch Unterstreichungen hervorgehoben.

chend tiefe Temperaturen immer ein Exponent $\epsilon=2$ erwartet wird [Hlubina 95]¹¹, ergibt in einem Übergangsbereich die Einbeziehung von Unordnung ein Absinken des Exponenten von $\epsilon=1,5$ auf $\epsilon=1$ mit zunehmender freien Weglänge [Rosch 99], siehe Unterkapitel „Quantenkritisches Verhalten“. Damit lässt sich auch das Potenzverhalten der Proben mit geringem Restwiderstand in das NAFFL-Konzept einpassen.

Zweifel am NAFFL-Konzept für CeNi_2Ge_2

Während die Ergebnisse der Widerstandsexperimente für sich genommen eine Beschreibung von CeNi_2Ge_2 als NAFFL nahelegen, lässt ein Vergleich mit den thermodynamischen Messgrößen jedoch Zweifel an der Anwendbarkeit des NAFFL-Konzepts aufkommen. Im Einzelnen ergibt sich dies aus folgenden drei Punkten:

1. Innerhalb des NAFFL-Konzepts ist der Übergangsbereich von mittleren zu tiefen Temperaturen („crossover-regime“) durch einen logarithmischen Beitrag in den thermodynamischen Größen und einen linearen Verlauf des elektrischen Widerstands gekennzeichnet. Demgegenüber zeigen die Experimente, dass im mittleren Temperaturbereich ein logarithmisches Verhalten in $\gamma(T)$ und $\alpha(T)/T$ von einem Potenz-Verhalten ($\epsilon \geq 1,37$) im elektrischen Widerstand ($T < 2\text{K}$) begleitet ist, siehe Tab. 5.4. Lediglich das im Tieftemperaturlimit erwartete Potenzverhalten in den thermodynamischen Größen und im

¹¹Für einen afm QKP findet die singuläre Streuung auf sog. „hot lines“ auf der Fermifläche statt, die durch den afm Ordnungsvektor \mathbf{Q} aufeinander abgebildet werden können. Die Lebensdauer der Quasiteilchen wird dadurch sehr anisotrop. Streuprozesse auf anderen Teilen der Fermifläche schließen jedoch den singuläre Streubeitrag kurz. Im Grenzfall sauberer Proben ($\rho_0=0$) wird damit ein T^2 -Verhalten im elektrischen Widerstand (d.h. $\epsilon=2$) induziert.

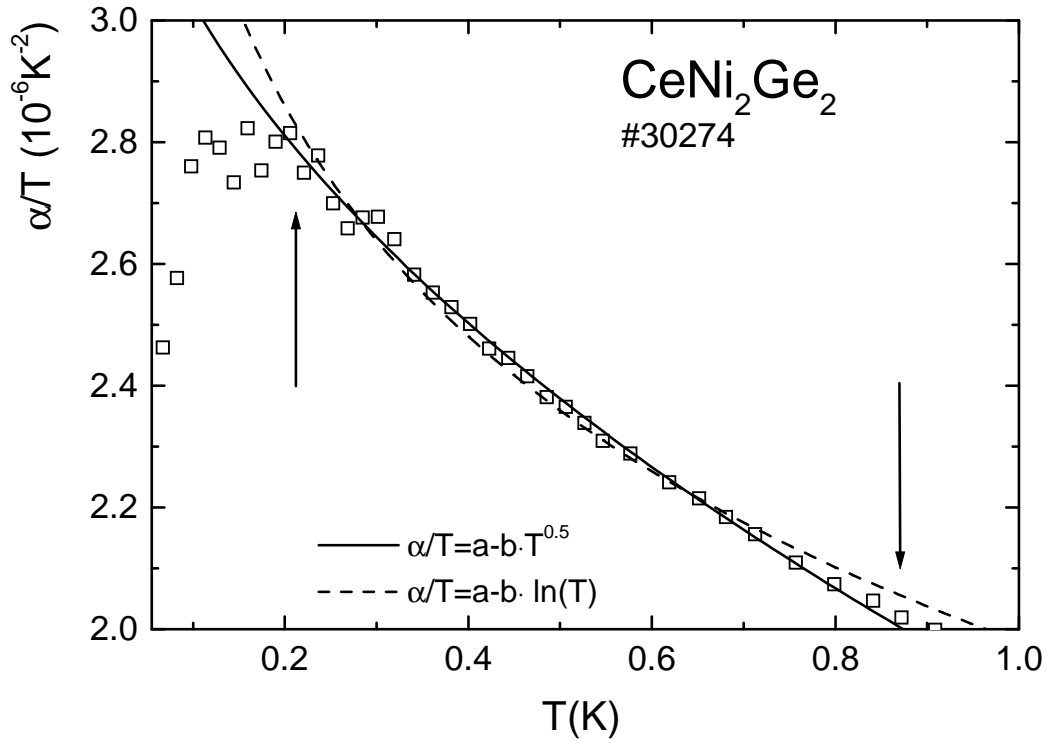


Abbildung 5.8: Thermische Ausdehnung an CeNi_2Ge_2 PK#30274 in α/T vs T . Die durchgezogene Linie zeigt eine power-law-Anpassung, $\alpha/T = a - b \cdot \sqrt{T}$ mit $a = 3,555 \pm 0,016$ und $b = 1,663 \pm 0,023$. Die gestrichelte Linie repräsentiert eine logarithmische Anpassung, $\alpha/T = a - b \cdot \ln(T)$ mit $a = 1,98 \pm 0,01$ und $b = 0,55 \pm 0,01$. Der Fitbereich (zwischen den Pfeilen) ist mit $210\text{mK} < T < 870\text{mK}$ in beiden Fällen identisch. Die Einheiten der Fitparameter sind $[a] = 10^{-6}\text{K}^{-2}$ und $[b] = 10^{-6}\text{K}^{-2.5}$ (power-law-Fit) bzw. $[b] = 10^{-6}\text{K}^{-2}$ (logarithmischer Fit).

elektrischen Widerstand konnte übereinstimmend im Bereich $210\text{mK} < T < 870\text{mK}$ gefunden werden. In diesem Temperaturintervall lässt sich in der Ausdehnung ein Potenzgesetz entsprechend $[\text{const.} - \alpha(T)/T] \propto \sqrt{T}$ besser anpassen als ein logarithmisches Verhalten (siehe Abb. 5.8). Jüngste Messungen der spezifischen Wärme ergeben im gleichen Temperaturintervall ebenfalls eine gute Anpassung mit $[\gamma_0 - \gamma(T)] \propto \sqrt{T}$ [Langhammer 2000]¹².

2. Im Gegensatz zu dem parallel zu $\Delta\rho \propto T^{3/2}$ erwarteten asymptotischen ($T \rightarrow 0$) Verhalten $[\gamma_0 - \gamma(T)] \propto \sqrt{T}$ zeigen ältere Messungen der spezifischen Wärme [Spurn 88] ein breites Maximum zwischen $T = 200\text{mK}$ und $T = 300\text{mK}$, für jüngere Messungen siehe [Koerner 99]. Dieser Befund wird durch ein Maximum bzw. eine plateauartige Struktur im Ausdehnungsverhalten (α/T vs T) für $T < T_{\text{kr}} \approx 200\text{mK}$ in den hier untersuchten Po-

¹²Die Anpassung eines Potenzgesetzes mit $[\gamma_0 - \gamma(T)] \propto \sqrt{T}$ scheint auch für die in Abb. 5.6 gezeigten Daten im Tieftemperaturbereich von $400\text{mK} \leq T \leq 1\text{K}$ möglich [Hellmann 96].

lykristallen unterstützt. Diese Anomalie sowie ihre magnetfeldinduzierte Verschiebung zu höheren Temperaturen, $T_{\text{kr}}(B=0) \rightarrow T^+(B > 0)$, könnte als ein Ausfrieren der langreichweitigen und langlebigen Anteile des Spinfluktuationsspektrums interpretiert werden. Die damit verbundene Ausbildung eines FF-Zustands träte somit bereits bei verschwindendem Magnetfeld für $T < 200\text{mK}$ auf. CeNi_2Ge_2 wäre dann im Phasendiagramm auf der unmagnetischen Seite jenseits des QKP zu lokalisieren. Ein zu einem FF-Zustand korrespondierendes T^2 -Verhalten im elektrischen Widerstand kann bei $B=0$ jedoch nicht beobachtet werden. Vielmehr legen die Widerstandsexperimente eine sehr enge Nachbarschaft von CeNi_2Ge_2 zum QKP nahe.

3. Jüngste Messungen der spezifischen Wärme an einer neuen Probengeneration von CeNi_2Ge_2 , die in der Gruppe von Prof. Steglich präpariert wurde, zeigen einen deutlichen Anstieg („upturn“) des Sommerfeldkoeffizient $\gamma=C/T$ bei tiefsten Temperaturen, $T < 200\text{mK}$. Dieses Verhalten erinnert an vergleichbare Beobachtungen in CeCu_2Si_2 bei Anlegen eines äußeren Magnetfelds¹³. In CeNi_2Ge_2 werden diese Anstiege in C/T bereits für $B=0$ beobachtet. Quadrupol- oder Zeeman-Aufspaltung der Kernspinzustände werden als Ursache des Anstiegs in C/T ausgeschlossen und eher eine elektronische Natur dieser Anomalie favorisiert [Steglich 2000]. Dieses Verhalten ist innerhalb eines NAFFL-Konzepts weder mit dem Potenzverhalten des elektrischen Widerstands für NFF-Beiträge nahe des QKP noch mit einem durch die Ausdehnungsmessungen nahegelegten FF-Verhalten vereinbar.

5.4.4 „Upturn“-Verhalten

In einer Auftragung α/T treten im Ausdehnungsverhalten von CeNi_2Ge_2 für $B > 2\text{T}$ Anomalien in Form von charakteristischen Anstiegen der Kurven zu tiefen Temperaturen („upturns“) auf, siehe Abb. 5.3 und 5.5. Diese sind in Abb. 5.9 auf einer logarithmischen Temperaturskala zusammengestellt. Für ihre intrinsische Natur spricht:

- Das „upturn“-Verhalten konnte in beiden untersuchten Proben beobachtet werden.
- Wie in Tabelle 5.2 abzulesen, tritt diese Anomalie in beiden Polykristallen bei nahezu gleichen Temperaturen auf und scheint auch eine ähnliche Feldabhängigkeit aufzuweisen.
- Das „upturn“-Verhalten ist umso ausgeprägter, je sauberer die Probe ist, vgl. PK#30274 ($\rho_0=0,43\mu\Omega\text{cm}$) und PK#29015 ($\rho_0=2,7\mu\Omega\text{cm}$) in Abb. 5.9.

¹³In CeCu_2Si_2 ist der $\gamma(T)$ -„upturn“ in den „S-Typ“-Proben besonders deutlich ausgeprägt und markiert damit u.U. die außerordentliche Nähe zum QKP ($T_A=T_N \rightarrow 0$) [Gegenwart 98b].

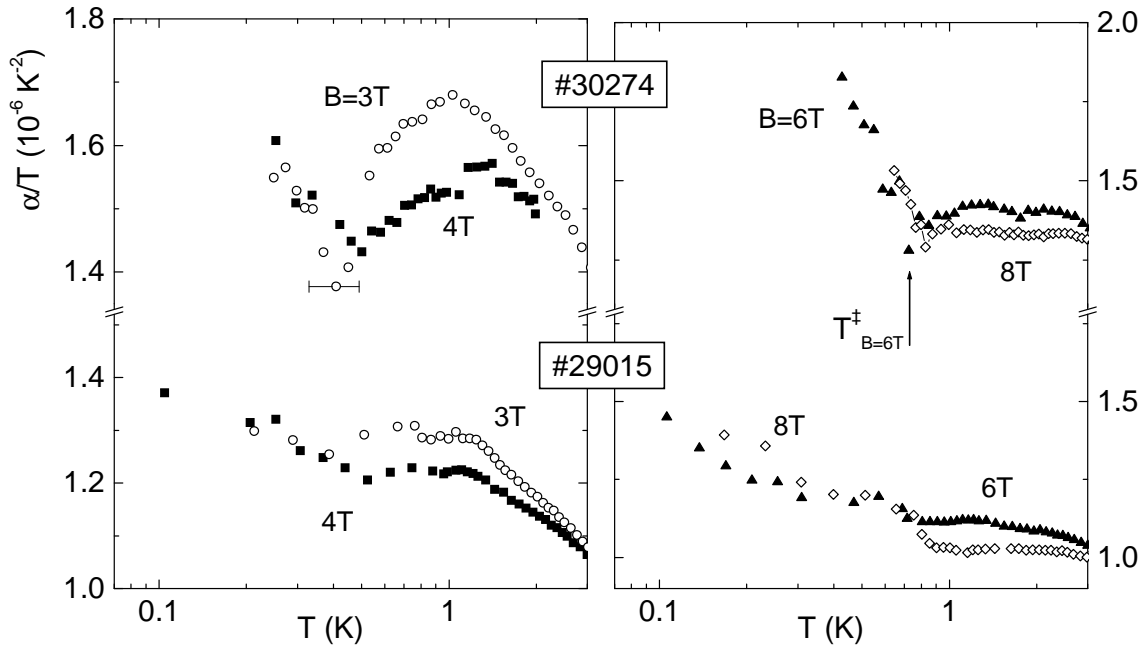


Abbildung 5.9: Tieftemperaturbereich der thermischen Ausdehnung von CeNi_2Ge_2 PK#30274 und PK#29015 in α/T vs $\log T$ für $B=3\text{T}$, 4T , 6T und 8T .

Wie oben bereits erwähnt, zeigen auch jüngste Messungen der spezifischen Wärme an einer neuen Probengeneration von CeNi_2Ge_2 ein „upturn“-Verhalten in $\gamma(T)$ bei tiefen Temperaturen. Der charakteristische $\gamma(T)$ -Anstieg ist hier jedoch bereits für verschwindende Magnetfelder zu beobachten [Steglich 2000]. Der Anstieg des Sommerfeldkoeffizienten für $T < 200\text{mK}$ ($B=0$) verschiebt im Magnetfeld zu höheren Temperaturen [Langhammer 2000], scheint jedoch stets bei deutlich tieferen Temperaturen einzusetzen als das „upturn“-Verhalten in den Ausdehnungsmessungen. Da Quadrupol- oder Zeeman-Aufspaltung der Kernspinzustände als Ursache des Anstiegs in γ ausgeschlossen werden, favorisiert man eine elektronische Ursache dieser Anomalie. Während die erstgenannten Effekte i.d.R. mit sehr kleinen Grüneisenparametern verbunden sind, kann dieser für elektronische Beiträge sehr groß werden. Ein entsprechender Beitrag zum Ausdehnungsverhalten wäre dann zu erwarten.

Fazit

Zusammenfassend kann für CeNi_2Ge_2 bei $B=0$ eine Diskrepanz zwischen den Ergebnissen des elektrischen Widerstands, der dieses System sehr nahe an einem QKP lokalisiert und den thermodynamischen Messgrößen konstatiert werden. Messungen der thermischen Ausdehnung scheinen CeNi_2Ge_2 jenseits des QKP im paramagnetischen Bereich zu positionieren. Auch

das Verhalten der spezifischen Wärme („upturns“) ist bei tiefen Temperaturen mit dem im Rahmen eines NAFFL-Konzepts erwarteten Verlauf nahe eines QKP nicht vereinbar. Damit bleibt auch die Relevanz dieses Konzepts für CeNi_2Ge_2 weiterhin in Frage gestellt.

6. Der Schwere-Fermionen-Supraleiter UBe_{13}

6.1 Einführung

UBe_{13} gehört in die Gruppe der binären Aktinidverbindungen und kristallisiert in der kubischen NaZn_{13} -Struktur mit acht Formeleinheiten je Einheitszelle. Im Unterschied zu den Be-Atomen besetzen die U-Atome äquivalente Gitterplätze. In einer Einheitszelle bilden acht Be(I)-Atome gemeinsam mit den U-Atomen ein CsCl-Untergitter. Je 24 Be(II)-Atome umgeben ein U-Atom nahezu kubisch, während ein Be(I)-Atom ikosaedrisch von 12 Be(II)-Atomen umgeben ist. Die Gitterkonstante variiert leicht mit dem Be-Gehalt der Proben und liegt zwischen $a=10,256\text{\AA}$ für Be-arme Proben und $a=10,2698\text{\AA}$ für Be-reiche Proben¹. Bei tiefen Temperaturen werden die physikalischen Eigenschaften durch die Hybridisierung der 5f-Orbitale mit den Leitungselektronenzuständen bestimmt². Im Vergleich zu den 4f-Zuständen der Lanthanidverbindungen sind die 5f-Zustände jedoch räumlich stärker ausgedehnt. Mittels Photoelektronenspektroskopie konnte gezeigt werden, dass in UBe_{13} das 5f-Band nahe der Fermikante bei E_F zu liegen scheint, während im Schwere-Fermionen-System CeCu_2Si_2 das 4f-Niveau deutlich unterhalb von E_F liegt. Dies erschwert für UBe_{13} die Interpretation der Experimente, aber auch die theoretische Modellbildung. Bietet sich nämlich zumindest für die Cer-Verbindungen eine Beschreibung als Kondo-Gitter an, so ist dieses Modell für die Uran-Verbindungen mit erheblichen Unsicherheiten behaftet³. Dennoch können in UBe_{13} einige experimentelle Resultate im Rahmen eines Kondo-Gitter-Modells erklärt werden. Zu tiefen Temperaturen nimmt UBe_{13} die typischen Eigenschaften eines Schwere-Fermionen-Systems an, so ist u.a. der Sommerfeldkoeffizient mit $\gamma \approx 1\text{J/molK}^2$ [Ott 83] stark erhöht. Für $T < T_c \approx 0,9\text{K}$ geht UBe_{13} in einen supraleitenden Grundzustand [Ott 84] über. UBe_{13} war damit nach CeCu_2Si_2 der zweite Schwere-Fermionen-

¹Für eine Übersicht siehe [Helfrich 98].

²Der kleinste U-Be-Abstand beträgt $3,1\text{\AA}$ und ist damit deutlich geringer als der kürzeste U-U-Abstand von $5,1\text{\AA}$ [Knetisch 93]. Der Überlapp der 5f-Wellenfunktionen des Uran untereinander ist so gering, dass das sog. Hill-Kriterium [Hill 70] zur Bildung eines reinen f-Leitungsbands nicht erfüllt ist. Der itinerante Charakter der f-Elektronen beruht daher auf der Hybridisierung mit den nicht-f-Zuständen.

³Der Kondoeffekt setzt voraus, dass die Ionen ein gut lokalisiertes magnetisches Moment besitzen. Dies ist der Fall, wenn das f-Niveau genügend weit unterhalb der Fermikante liegt.

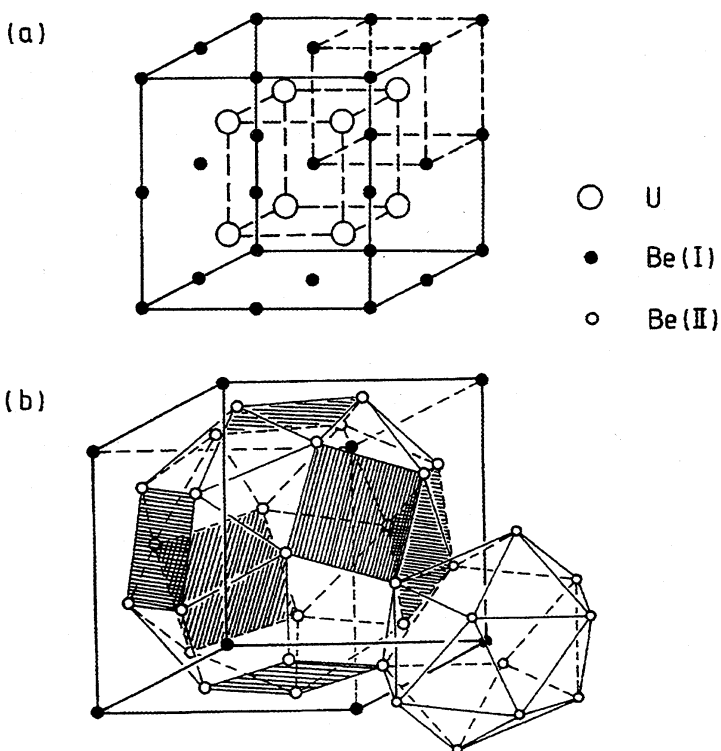


Abbildung 6.1: Kristallstruktur von UBe_{13} . Darstellung des CsCl-Untergitters aus U- und Be(I)-Atomen (a) sowie der Be(II)-Umgebung eines U- und eines Be(I)-Atoms (b).

Supraleiter. Die Natur der Supraleitung, insbesondere die Art der attraktiven Wechselwirkung zwischen den Elektronen eines Cooperpaars, aber auch die Symmetrie des Ordnungsparameters konnten noch nicht zufriedenstellend bestimmt werden.

6.2 Energieskalen

6.2.1 Kristallfeldaufspaltung

Durch die im Vergleich zu den Lanthanidverbindungen ausgedehnteren 5f-Orbitale stellt sich in den Uran-Verbindungen die Frage, wie stark die 5f-Elektronen von lokalem oder itinerantem Charakter sind. Während für delokalisierte Bandelekttronen ein Beitrag zur elektronischen spezifischen Wärme von $\Delta C \propto \gamma T$ erwartet wird, führt ein starker lokaler Charakter zu scharfen f-Zuständen, die durch kristallelektrische Felder (CEF) aufgespalten werden und einen Schottky-Beitrag zur spezifischen Wärme erbringen. Im Allgemeinen sind CEF-Anregungen in Uran-Verbindungen nur schwer meßbar. Dies liegt an der starken Hybridisierung der f-Zustände mit den s- und p-Zuständen. Die damit verbundene Verbreiterung der aufgespaltenen Niveaus lässt auch die jeweiligen Messsignale ausschmieren. Dennoch konnten Kristallfeld-Anregungen beispielsweise in UPd_3 nachgewiesen werden. Für dieses System ergibt sich dabei eine $5f^2$ -Konfiguration des Uran, wie aus Messungen der Photoemission und Analysen der Anregungen

innerhalb des Kristallfeldschemas⁴ abgeleitet werden konnte [Bull 98].

Für UBe_{13} erweist sich die Analyse jedoch als schwieriger, insbesondere da noch keine aussagekräftigen Photoemissionsspektren gewonnen werden konnten. Hinweise auf eine Kristallfeldaufspaltung erhält man jedoch aus Neutronenstreuexperimenten und aus Analysen der spezifischen Wärme. Der Beitrag der 5f-Elektronen zur spezifische Wärme von UBe_{13} zeigt um $T=80\text{K}$ eine ausgeprägte, Schottky-artige Anomalie [Felten 86]. Unter Annahme der Gültigkeit der Hundschen Regeln konnte nach Lea, Leask und Wolf ein Kristallfeldschema erstellt werden, das im Rahmen einer $J = \frac{9}{2}(5f^3)$ -Konfiguration des Uran eine Aufspaltung in ein magnetisches Γ_6 -Dublett und zwei Γ_8 -Quartetts liefert [Felten 86]. Der Grundzustand wird durch das Dublett bestimmt, während die Quartetts bei Anregungsenergien von $T_1 \approx 180\text{K}$ und $T_2 > 1000\text{K}$ liegen. Die durch das erste Γ_8 -Quartett bedingte Anregungsanomalie in der spezifischen Wärme wird dann bei $T \approx 60\text{K}$ erwartet. Dies liegt im Rahmen des experimentell gefundenen Werts. Unterstützt wird diese Analyse durch Daten der Neutronenstreuung, die eine quasielastische Linie mit einer Halbwertsbreite (half width half maximum) von $\Gamma_0=13\text{meV}$ zeigen [Goldman 86]. Für die $\Gamma_6 - \Gamma_8$ -Aufspaltung ergibt sich daraus eine charakteristische Temperatur von $T \approx 151\text{K}$, die nahe dem erwarteten Wert T_1 liegt⁵. Eine Schwäche des Modells ist jedoch, dass für die Kristallfeldanregung eigentlich ein inelastisches Signal erwartet wird.

Das von Cox et al. [Cox 87] vorgeschlagene Modell eines quadrupolaren Kondoeffektes zur Beschreibung der Tieftemperatureigenschaften von UBe_{13} beruht auf einer $J=4(5f^2)$ -Konfiguration des Uran und damit auf einem unmagnetischen Γ_3 Grundzustandsdublett. Dieses Modell beinhaltet ebenfalls einen lokalen Charakter der 5f-Elektronen und die damit verbundene Niveaufaufspaltung im Kristallfeld.

6.2.2 Schweres-Fermionen-Verhalten: dipolare vs quadrupolare Kondoabschirmung

Die Annahme der Existenz freier magnetischer Momente an den Uran-Plätzen bei hohen Temperaturen konnte durch Messungen der magnetischen Suszeptibilität χ untermauert werden, da hier ein Curie-Weiss-Verhalten für weite Temperaturbereiche gefunden wurde. Aus Messungen bei Temperaturen bis über 1000K ist das magnetische Moment am Uranplatz zu $\mu = 3,4\mu_B$ bestimmt worden [Troć 71]. Messungen bis ca. 300K lieferten ein kleineres Moment von $\mu = 3,08\mu_B$ [Franse 83]; dies kann mit den in diesem Temperaturbereich bereits wirksamen Kristallfeldeffekten zusammenhängen. Auf Grund der Unsicherheit bezüglich der Größe des magnetischen Moments lassen sich auf der Basis der Suszeptibilität keine Aussagen

⁴Die Anregungen können mittels inelastischer Neutronenstreuung ausgemessen werden.

⁵Die charakteristische Temperatur T_{CEF} ist gegeben durch $T_{\text{CEF}}=\Gamma_0/k_B$

über die Grundzustandskonfiguration des Uran ($5f^2$ bzw. $5f^3$) machen⁶.

Als Erklärung des Tieftemperaturverhaltens von UBe_{13} wird für ein magnetisches Γ_6 -Grundzustandsdublett der Übergang in einen unmagnetischen Kondo-Grundzustand diskutiert. Die charakteristische Temperatur des (magnetischen) dipolaren Kondoeffekts kann unter Annahme der Gültigkeit eines Einzelionen-Kondomodells aus dem Tieftemperaturgrenzwert des Sommerfeldkoeffizienten γ zu $T^* = 0,68R/\gamma$ bestimmt werden⁷ [Andrei 83]. Damit lässt sich mit dem für Schwere-Fermionen-Systeme typischen stark erhöhten γ von $\gamma_{T \rightarrow 0} = (0,72-0,77) \text{ J/mol}_U \text{ K}^2$ [Mayer 86, Felten 86] eine charakteristische Temperatur T^* von 7K bis 8K ableiten. Aus Magnetwiderstandsexperimenten und dem Einfluss von Thorium(Th)-Dotierung auf die spezifische Wärme des normalleitenden Zustands wird jedoch eine etwas höhere charakteristische (Kondo-)Temperatur von $T^* \approx 25\text{K}$ bestimmt [Knetsch 93]. Magnetische (Kondo-) Fluktuationen entstehen dabei durch Spin-Flip-Streuung der Leitungselektronen an den 5f-Elektronen. Dies lässt für das zu Grunde liegende Γ_6 -Dublett in Messungen der Neutronenstreuung eine quasielastische Linie mit einer charakteristischen Verbreiterung Γ_0 erwarten. Eine dieser Erwartung entsprechende quasielastische Linie der Breite $\Gamma_0 = 1,5 \text{ meV}$ wird beobachtet [Lander 92]⁸. Aus der Linienbreite ergibt sich eine charakteristische Temperatur der Fluktuationen von $T^* \approx 17\text{K}$; dies liegt im Rahmen der oben erwähnten Resultate. In Kondosystemen mit wenigen magnetischen Störstellen innerhalb eines unmagnetischen Gitters spiegelt sich die einsetzende Kondoabschirmung der magnetischen Momente durch die Leitungselektronen in einem Anstieg des elektronischen Beitrags zum elektrischen Widerstand sowie der spezifischen Wärme wider. Auch in Kondo-Gittern bzw. Schwere-Fermionen-Systemen kann dieses Verhalten beobachtet werden. So zeigt z.B. der elektrische Widerstand von $CeCu_2Si_2$ für $T^* \leftarrow T$ diesen charakteristischen Anstieg. Der elektrische Widerstand in UBe_{13} zeigt bei mittleren Temperaturen ebenfalls eine starke Zunahme⁹. Die Zuordnung der Strukturen zu einzelnen physikalischen Effekten ist hier jedoch weniger eindeutig.

Die Grundannahme eines magnetischen Kondoeffekts in UBe_{13} ist allerdings nicht unumstritten. Insbesondere ergeben sich Zweifel, ob die Renormierung von Spinsuszeptibilität und Sommerfeldkoeffizient tatsächlich auf Grund der gleichen Energieskala (Skalierungsverhalten), wie im Bild eines magnetischen Kondoeffekts gefordert, gegeben ist. Unterschiedliches Verhalten von Suszeptibilität und spezifischer Wärme unter Druck wird als deutlicher Hinweis auf die Existenz verschiedener Energieskalen gedeutet und würde so ein einfaches Kondo-Gitter-Modell

⁶Die $5f^3$ -Konfiguration des Uran (U^{3+} , magnetisches Moment $\mu = 3,62\mu_B$) und die $5f^2$ -Konfiguration (U^{4+} , $\mu = 3,58\mu_B$) sind experimentell kaum unterscheidbar.

⁷R bezeichnet die molare Gaskonstante.

⁸Aus einer Analogiebetrachtung zu Einzelionen-Kondosystemen, für welche die inverse Linienbreite proportional zur Volumen-Suszeptibilität ist, $\chi(T \rightarrow 0) \propto \Gamma_0^{-1}(T \rightarrow 0)$, ergibt sich, dass die Beiträge zur Suszeptibilität nahezu gleichmäßig zwischen niedrigen Energien ($\Gamma_0 = 1,5\text{meV}$) und hohen Energien ($\Gamma_0 = 13\text{meV}$) verteilt sind.

⁹Für eine Übersicht siehe [Grew 91].

ausschließen [McElfresh93]. Diese Autoren favorisieren zur Beschreibung der Suszeptibilität einen völlig anderen Mechanismus (Kristallfeldanregungen oder van Vleck-Prozesse) als für die spezifische Wärme. Letztere kann durch einen (elektrischen) quadrupolaren Kondoeffekt mit einem unmagnetischen Grundzustandsdublett des Uran ($5f^2$) erklärt werden [Cox 87]. Aus diesem Modell ist insbesondere die schwache Magnetfeldabhängigkeit der spezifischen Wärme und der Suszeptibilität in UBe_{13} direkt ableitbar, allerdings kann der negative Magnetwiderstand nicht erklärt werden [Cox 88]¹⁰. Der quadrupolare Kondoeffekt kann auf einen Mehrkanal-Kondoeffekt¹¹ mit $n=2$ Kanälen abgebildet werden [Cox 98]. Das Auftreten eines Maximums im elektrischen Widerstand bei $T_{\text{max}} \approx 2\text{K}$ in UBe_{13} kann durch einen 2-Kanal-Kondoeffekt ebenso beschrieben werden wie der ungewöhnlich hohe elektrische Widerstand für Temperaturen wenig oberhalb von T_c . Letzteres wird auf einen intrinsischen (d.h. nicht durch Störstellen hervorgerufenen) residuellen Widerstand zurückgeführt [Cox 96]¹². Der für den 2-Kanal-Kondoeffekt erwartete logarithmische Anstieg von Suszeptibilität und spezifischer Wärme und das damit verbundene Nicht-Fermiflüssigkeits-Verhalten führte zu der Bezeichnung von UBe_{13} als „inkohärentem Metall“. Auf Grund von Messungen des elektrischen Widerstands erscheint ein quadrupolarer Kondoeffekt eher wahrscheinlich, ein magnetischer 2-Kanal-Kondoeffekt kann jedoch nicht ausgeschlossen werden und wäre sogar eher mit den Daten der nichtlinearen Suszeptibilität χ_3 vereinbar [Cox 96]. χ_3 beschreibt den nichtlinearen Anteil der Magnetisierung

$$M = \chi_1 B + \frac{1}{3!} \chi_3 B^3 + \dots \quad (6.1)$$

Unter Berücksichtigung der Anisotropieeffekte konnte aus der Temperaturabhängigkeit von χ_3 geschlossen werden, dass die niederenergetischen magnetischen Anregungen in UBe_{13} vornehmlich von dipolarem Charakter sind [Ramirez 94].

Vielteilcheneffekte führen in Schwere-Fermionen-Systemen unterhalb der charakteristischen Temperatur zur Renormierung der Quasiteilchenmasse. Diese nimmt in UBe_{13} annähernd den 260fachen Wert der freien Elektronenmasse an [Rauchschwalbe 87]. UBe_{13} zeigt in der elektronischen spezifischen Wärme ein Maximum bei $T_{\text{max}} \approx 2\text{K}$ [Felten 86]. Dieses ist anfangs als Beitrag zum charakteristischen Kondomaximum interpretiert worden [Felten 86], unterhalb dessen sich eine kohärente Fermiflüssigkeit ausbildet. Der negative Magnetwiderstand für $T \approx T_{\text{max}}$, die deutliche Unterdrückung des Maximums bereits bei Dotierung mit weni-

¹⁰Historisch war das Modell des quadrupolaren Kondoeffekts in UBe_{13} deshalb sehr interessant, weil damit viele der beobachteten Effekte erklärt werden konnten, ohne dass wie im magnetischen Kondoeffekt ein Signal in der quasielastischen Neutronenstreuung ($\Gamma_0 \approx 1\text{meV}$) erwartet wird. Dieses wurde jedoch später bei $\Gamma_0=1,5\text{meV}$ gefunden [Lander 92].

¹¹Generell kann der Mehrkanal-Kondoeffekt sowohl (magnetisch) dipolarer als auch (elektrisch) quadrupolarer Natur sein [Cox 98].

¹²In gleicher Weise tritt auch ein residueller Beitrag zur Entropie auf.

gen Atomprozent Thorium sowie die im Vergleich zu T^* deutlich niedrigere Temperatur von T_{\max} widerlegen jedoch diese Annahme und lassen das „2K-Maximum“ eher als Resultat einer zusätzlichen Energieskala erscheinen.

Bei verschwindendem Magnetfeld kann in UBe_{13} ein kohärenter Fermiflüssigkeits-Zustand der schweren Quasiteilchen nicht beobachtet werden. Weder zeigt bei tiefen Temperaturen der elektrische Widerstand ein T^2 -Verhalten, noch ist der elektronische Beitrag zur spezifischen Wärme linear in T . Wenig unterhalb des „2K-Maximums“ tritt aus einem Nicht-Fermiflüssigkeits-Zustand bereits bei $T_c \approx 0,9K$ der Übergang in die supraleitende Phase auf. Bei Unterdrückung der Supraleitung in einem Magnetfeld von $B=12T$ wird eine Fortsetzung des nahezu logarithmischen Anstiegs des Sommerfeldkoeffizienten zu tieferen Temperaturen beobachtet [Helfrich 98, Steglich 98]¹³, d.h. auch bei diesen hohen Magnetfeldern wird kein Fermiflüssigkeits-Zustand erreicht.

6.2.3 Magnetische Korrelationen

Schwere-Fermionen-Systeme befinden sich i. Allg. in der Nähe einer magnetischen Instabilität oder bilden sogar eine langreichweitige afm Ordnung aus. So wird beispielsweise die „A-Phase“ in $CeCu_2Si_2$ mit dem Auftreten einer Spindichtewelle (SDW) in Verbindung gebracht [Gegenwart 98b]. Während in UPt_3 ebenfalls ein SDW-Zustand und damit eine magnetische Ordnung innerhalb des itineranten Elektronensystems diskutiert wird, kommt es in UPd_2Al_3 zur afm Ordnung lokaler magnetischer Momente.

Eine intensive Suche nach magnetischer Ordnung in UBe_{13} war bisher nicht erfolgreich. Während Magnetostruktionsmessungen anfangs einen afm Übergang bei $T_N \approx 8,8K$ nahelegten [Kleiman 90], konnten Messungen mit einer teilweise veränderten Technik dieses Ergebnis nicht bestätigen [de Visser 92]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit finden sich Hinweise auf deutliche Probenabhängigkeiten einer Anomalie im beschriebenen Temperaturbereich um $T \approx 9K$. Auf Grund von Messungen des magnetischen Drehmoments schließen Schmiedeshoff et al. auf die Existenz eines metamagnetischen Übergangs in hohen Feldern bei Temperaturen von 7-12K [Schmiedeshoff 93]. Neuere Messungen der Magnetisierung von UBe_{13} in gepulsten Magnetfeldern bis $B=60T$ und für $500mK < T < 4K$ lassen jedoch einen metamagnetischen Phasenübergang als unwahrscheinlich erscheinen [Detwiler 2000]. Kürzlich publizierte Messungen der Myonenspin-Relaxationsrate (μSR) zeigen eine obere Grenze für ein eventuell am Uranplatz vorhandenes magnetisches Moment von $\mu_U \leq 10^{-3} \mu_B$ auf [Dalmas 2000]. Diese Autoren finden ferner keinen Hinweis auf quasistatische, magnetische Korrelationen für $T \geq 40mK$ und interpretieren dies ebenfalls als deutlichen Hinweis auf das Fehlen eines magnetischen Phasenübergangs in UBe_{13} . Jüngste Messungen der Neutronenstreuung an UBe_{13} konnten die Existenz

¹³Der elektronische Beitrag zur spezifischen Wärme ergibt sich nach Abzug des Phononen- und des Kernspinbeitrags.

kurzreichweitiger afm Korrelationen mit einem Propagationsvektor von $\mathbf{q} = \langle 0, 5/0, 5/0 \rangle$ für $T < 30\text{K}$ aufzeigen [Coad 2000]. Die Korrelationslänge wird im Bereich von 2 bis 5 Einheitszellen angegeben.

6.2.4 Das „2K-Maximum“

Wie oben bereits erwähnt, muss das charakteristische Maximum bei $T_{\text{max}} \approx 2\text{K}$, das im elektrischen Widerstand [Knetsch 93], der spezifischen Wärme [Felten 86, Phillips 87] und der thermischen Ausdehnung [Lang 99] beobachtet wird, als zusätzliche Anomalie und somit als Ausdruck einer weiteren Energieskala in UBe_{13} betrachtet werden. Einen Hinweis auf den „magnetischen“ Charakter dieser Maximum-Struktur liefert der ausgeprägte negative Magnetwiderstand. In Verbindung mit dem Verlauf T_{max}^ρ im T - x -Diagramm von $\text{U}_{1-x}\text{Th}_x\text{Be}_{13}$ schließt E.A. Knetsch auf itinerante Spin-Fluktuationen, die zur Ausbildung des Maximums führen [Knetsch 93]. Kim et al. passen an den Beitrag des „2K-Maximums“ zur spezifischen Wärme $C_{2\text{K}} = C_{x=0} - C_{x=0.03}$ eine Schottky-Anomalie an und erhalten für ein Zwei-Niveau-System eine Aufspaltung von 0,6meV bzw 7K, wobei lediglich 5% der Uran-Ionen zu diesem Effekt beitragen [Kim 95]¹⁴.

Im Vergleich der verschiedenen Messgrößen ist der Effekt in der thermischen Ausdehnung am deutlichsten ausgeprägt. Dilatometrische Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit erbringen einen von [Knetsch 93] abweichenden Verlauf für $T_{\text{max}}(x)$ und favorisieren eher lokale (Kondo-artige) Spinfluktuationen.

6.2.5 Supraleitung

Wie bereits angedeutet entwickelt sich in UBe_{13} die Supraleitung ($T_c \approx 0,9\text{K}$) aus einem hoch-korrelierten Nicht-Fermiflüssigkeits-Zustand heraus. Die relative Sprunghöhe bei T_c ist mit $\Delta C/\gamma T_c = 2,5$ gegenüber dem BCS-Wert von 1,43 deutlich erhöht und weist auf einen stark koppelnden Zustand hin. Die Kohärenzlänge beträgt $\xi \approx 95\text{\AA}$ und die mittlere freie Weglänge $l = 75\text{\AA}$ [Rauchschwalbe 87]. Trotz intensiver Bemühungen konnte bis jetzt kein einheitliches Bild der Ordnungsparametersymmetrie oder der Natur der attraktiven Wechselwirkung zwischen den Elektronen eines Cooperpaars gefunden werden. Erste Experimente der spezifischen Wärme ergaben einen kubischen Beitrag bei tiefen Temperaturen, $\Delta C \propto T^3$, ein Verhalten, das für eine Energielücke mit punktförmigen Nullstellen auf der Fermifläche erwartet wird und auf p-Wellen-Paarung, d.h. einen Zustand ungerader Parität, hindeutet [Ott 83]. Messung der Eindringtiefe, $\lambda_L \propto T^2$, unterstützen diesen Befund [Einzel 86]. Allerdings legen Spin-Gitter-Relaxationsexperimente auf Grund einer kubischen Temperaturabhängigkeit der

¹⁴Die schwache Magnetfeldabhängigkeit dieser Anomalie könnte darüber hinaus auf eine Niveau-Aufspaltung durch Quadrupolmomente hindeuten [Stewart 2000].

Relaxationsrate, $T_1^{-1} \propto T^3$, eine Ordnungsparametersymmetrie mit linienförmigen Nullstellen nahe [MacLaughlin 84]. Eine anisotrope Ordnungsparameterstruktur, wie sie in allen genannten Messgrößen zum Ausdruck kommt und durch jüngste spektroskopische Untersuchungen unterstützt wird [Wälti 2000], erlaubt u.U. das Auftreten unterschiedlicher supraleitender Phasen. Dieses Phänomen, vergleichbar den unterschiedlichen superfluiden Phasen in ^3He , konnte in UPt_3 beobachtet werden, wo ein p-Wellen-Zustand angenommen wird. Hier werden in Abhängigkeit von Temperatur und Magnetfeld unterschiedliche supraleitenden Zustände gefunden. Der in UPt_3 auftretende Antiferromagnetismus fungiert dabei als symmetriebrechendes Feld, das eine Aufspaltung der kritischen Temperatur eines ansonsten entarteten supraleitenden Zustands verursacht. Das Auftreten zweier unterschiedlicher Phasen innerhalb des supraleitenden Zustands von $U_{1-x}\text{Th}_x\text{Be}_{13}$ für $0,019 < x < 0,0455$ wurde in die gleiche Richtung gedeutet und als Hinweis auf einen unkonventionellen supraleitenden Zustand mit einem Bahndrehimpuls $l \neq 0$ interpretiert [Ott 86]. Die Natur des symmetriebrechenden Felds konnte jedoch nicht angegeben werden. Dem Charakter der beiden Phasen sowie dem Verlauf der Phasengrenzlinien als Funktion der Thoriumkonzentration kommt große Bedeutung zu, insbesondere, da für die Tieftemperaturphase alternativ auch magnetische Ordnungsphänomene diskutiert werden [Batlogg 85, Machida 87, Kromer 98].

Einen Zugang zum Paarungszustand der Cooperpaare erhält man durch Messungen der Myonen-Knight-Shift. Diese ist ein Maß für die lokale magnetische Suszeptibilität der Elektronen, welche wiederum durch die Symmetrie der Paarwellenfunktion der Cooperpaare beeinflusst wird¹⁵. Unter Berücksichtigung des Einflusses der Spin-Bahn-Kopplung konnte aus Knight-Shift-Messungen an UBe_{13} geschlossen werden, dass entweder der Paarungszustand von gerader Parität ist, oder im Falle ungerader Parität der Ordnungsparameter an das Kristallgitter koppelt [Heffner 86].

Der Verlauf des oberen kritischen Felds B_{c2} ist in UBe_{13} sehr ungewöhnlich, da bei ca. $T \approx T_c/2$ die Kurve einen Wendepunkt aufweist [Rauchschwalbe 87]. Dieser Effekt, der an eine Stabilisierung des supraleitenden Zustands im Magnetfeld erinnert, wurde ansatzweise durch zwei verschiedene supraleitende Ordnungsparameter [Rauchschwalbe 87a], durch das Auftreten einer zusätzlichen magnetischen Phase [Schmiedeshoff 92] oder durch einen FFLO-Zustand¹⁶ im Rahmen einer „strong-coupling“-Theorie [F.Thomas 96, Glémot 99] erklärt. Für keinen dieser Ansätze konnte bisher ein mit den verschiedenen Messgrößen konsistentes Bild gewon-

¹⁵Unter Vernachlässigung der Spin-Bahn-Streuung wird im konventionellen BCS-Modell eine verschwindende Spinsuszeptibilität ($\chi_s=0$) für $T=0$ erwartet. Für einen Spin-Triplett-Zustand mit ungerader Parität (p-Welle) ergibt sich im einfachsten Fall für eine ausgezeichnete Magnetfeldrichtung auch für $T=0$ ein endlicher Beitrag zur Spinsuszeptibilität (χ_n).

¹⁶Der Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov-Zustand beschreibt einen neuartigen supraleitenden Zustand, bei dem die Cooperpaare teilweise spinpolarisiert sind. Auf Kosten der Kondensationsenergie kann so die Supraleitung auch in höheren Feldern noch aufrechterhalten werden.

nen werden. Insbesondere der letztgenannte Ansatz wird auf Grund von Untersuchungen des Peakeffekts in UBe_{13} ausgeschlossen [Gegenwart 98].

6.3 Klassifizierung der Kristalle

Sowohl Literaturstudien als auch die hier vorzustellenden Ergebnisse erbringen eine beachtliche Probenabhängigkeit der Eigenschaften von UBe_{13} . Auf Grund der Unterschiede in den jeweiligen kritischen Temperaturen des supraleitenden Zustands konnte eine Grobeinteilung in Kristalle mit niedriger Sprungtemperatur ($T_c \approx 0,75\text{K}$, L-Typ) und deutlich höherer Sprungtemperatur ($T_c \approx 0,9\text{K}$, H-Typ) gewonnen werden [Langhammer 98]. Trotz unterschiedlicher Sprungtemperaturen T_c können die einzelnen Kristalle auf Grund nahezu gleicher Übergangsbreite in der spezifischen Wärme jedoch nicht in Probengruppen unterschiedlicher Güte zusammengefasst werden. Alle hier untersuchten UBe_{13} -Kristalle wurden in der Gruppe von Prof. G.R. Stewart (Gainesville, USA) hergestellt. Der Präparationsprozess wird in [Kim 91, Signore 95, Scheidt 98] umrissen. Es sollen hier zunächst nur Einkristalle mit hohem T_c (H-Typ-Kristalle) diskutiert werden. Ein Unterkapitel im Ergänzungsteil behandelt die spezielle Problematik der L-Typ-Kristalle; ein zusätzlicher Erkenntnisgewinn bezüglich der intrinsischen Eigenschaften von UBe_{13} ergibt sich dort jedoch nur begrenzt. Zur Charakterisierung des zur Verfügung stehenden H-Typ-Einkristalls mit der Bezeichnung UBe_{13} -TPh248 wurden Messungen der DC-Magnetisierung an einem SQUID-Magnetometer durchgeführt [Trovarelli 99]. Für den mit UBe_{13} -#6 bezeichneten Einkristall liegen Messungen der AC-Suszeptibilität vor [Gegenwart 98a]. Das rechte Teilbild in Abb. 6.2 zeigt die inverse Suszeptibilität von UBe_{13} -TPh248. Für $T > 160\text{K}$ ergibt ein Vergleich mit publizierten Werten (z.B. [McElfresh93]) eine gute Übereinstimmung des Suszeptibilitätsverlaufs und bestätigt somit für die vorliegende Probe das bekannte Curie-Weiss-Verhalten ($\chi \propto 1/(T + \Theta)$) bei hohen Temperaturen. Unterhalb von $T \approx 160\text{K}$ wird für die hier untersuchten Kristalle eine deutliche Abweichung vom Curie-Weiss-artigen Verlauf beobachtet. Wie die im linken Teilbild von Abb. 6.2 dargestellte Suszeptibilität zeigt, steigt diese zu tiefen Temperaturen hin stark an und weist deutliche Abhängigkeiten von der (magnetischen) Vorgeschichte auf¹⁷. In Verbindung mit einer bei $T=1,2\text{K}$ aufgenommenen Hystereseschleife (hier nicht gezeigt) deutet dieses Verhalten auf geringe ferromagnetische Verunreinigungen in der Probe hin. Bereits bei kleinen Magnetfeldern von $B=50\text{G}$ erscheint die magnetische Signatur stark unterdrückt. Ein vergleichbares Verhalten kann auch in der Messung der AC-Suszeptibilität an dem Einkristall UBe_{13} -#6 beobachtet werden (siehe Inset von Abb. 6.2). Auch hier setzt bei $T \approx 160\text{K}$ ein ferromagnetisches Signal ein, das auf entsprechende Verunreinigungen hinweist. Die hohen Übergangstempera-

¹⁷Magnetische Vorgeschichte: fc(field cooled)-Prozess: Einschalten des äußeren Magnetfelds bei $T > 160\text{K}$; zfc(zero field cooled)-Prozess: Einschalten des Magnetfelds bei tiefster Temperatur.

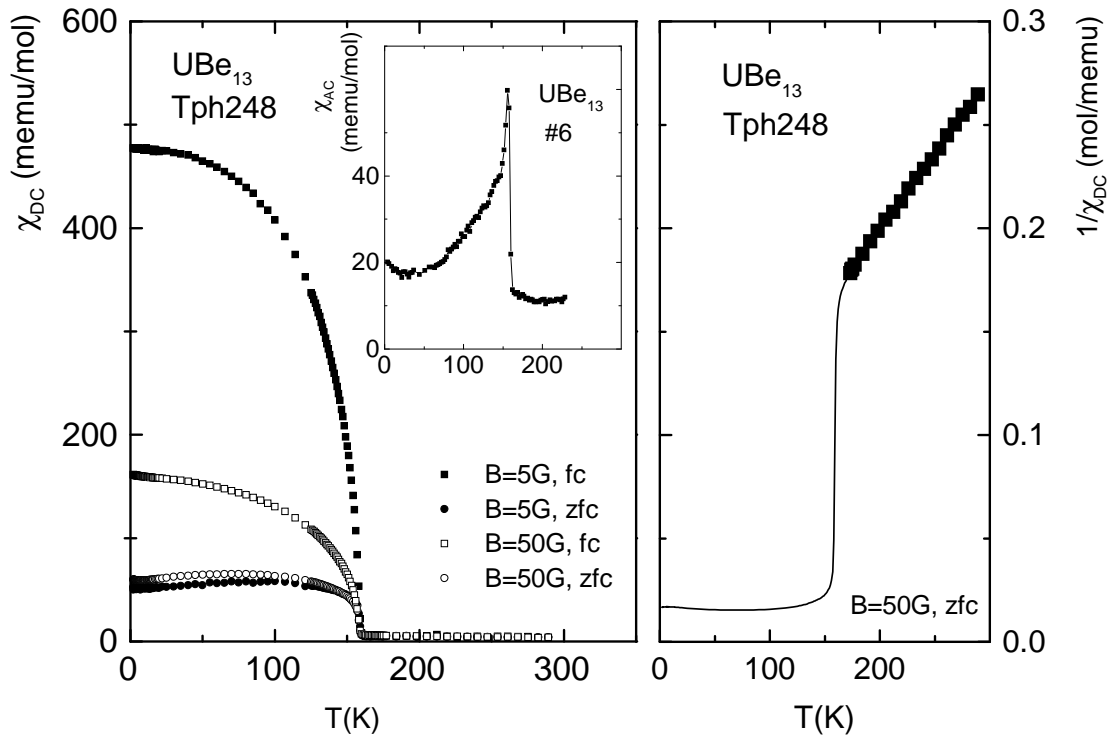


Abbildung 6.2: DC-Suszeptibilität (linkes Teilbild) und inverse Suszeptibilität (rechtes Teilbild) von UBe_{13} -TPh248 [Trovarelli 99]. Inset: AC-Suszeptibilität von UBe_{13} -#6 [Gegenwart 98a].

turen T_c sowie die Schärfe dieses Übergangs in UBe_{13} -#6 [Langhammer 98] zeigen jedoch, dass die supraleitenden Eigenschaften von UBe_{13} durch diese Verunreinigungen nicht merklich beeinträchtigt sind.

6.4 Messergebnisse

Kristall	Mess- richtung	T_c (K)	$T_{\max}^{B=0}$ (K)	$T_{\max}^{B>0}$ (K)
UBe_{13} -#6	[100]	$0,898 \pm 0,003$	$2,05 \pm 0,05$	$2,30 \pm 0,05$ ($B=7,5T$)
UBe_{13} -TPh248	[100]	$0,93 \pm 0,01$	$2,22 \pm 0,02$	$2,28 \pm 0,05$ ($B=7T$)

Tabelle 6.1: Charakteristische Temperaturen der untersuchten UBe_{13} -Einkristalle.

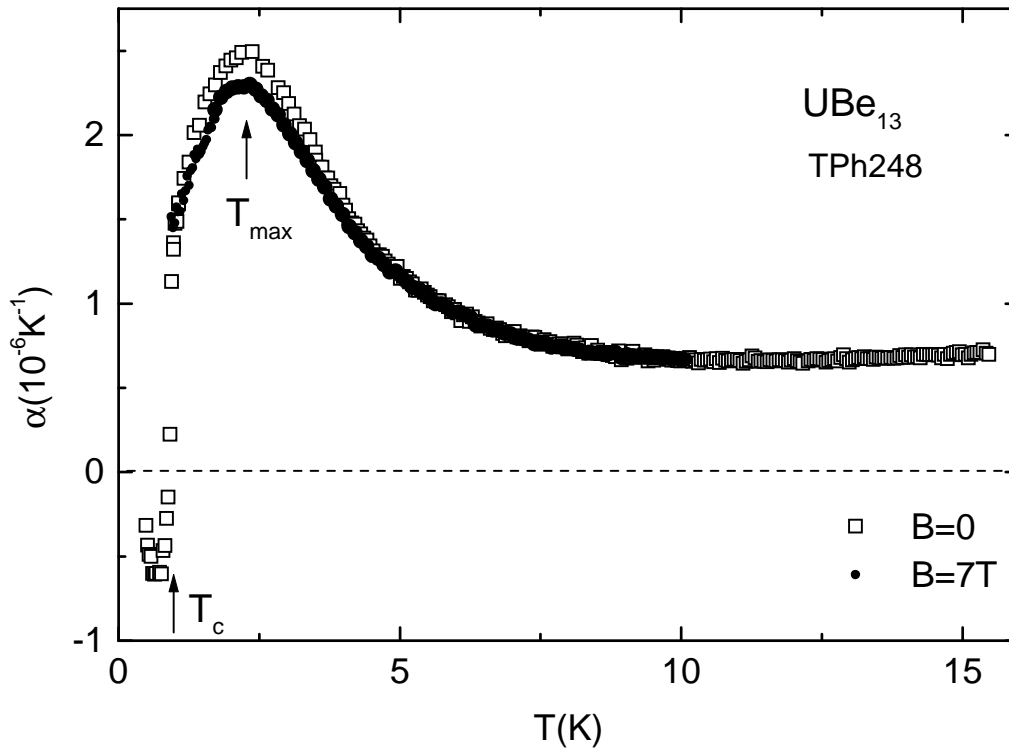


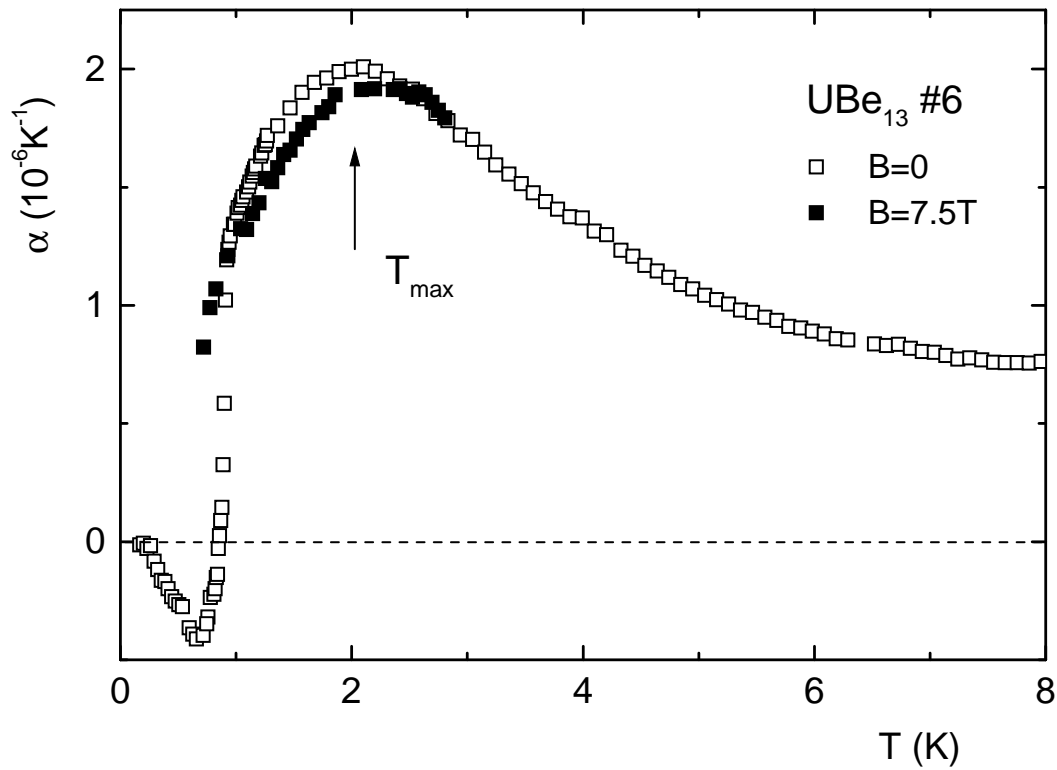
Abbildung 6.3: Thermischer Ausdehnungskoeffizient α von UBe_{13} -TPh248.

6.4.1 Der normalleitende Zustand

Die Abbildungen 6.3 und 6.4 zeigen den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der beiden UBe_{13} -Proben entlang der $[100]$ -Achse über einen ausgedehnten Temperaturbereich¹⁸. Ausgehend von einem Ausdehnungskoeffizienten von $\alpha_n \approx 0,8 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ bei $T \approx 8 \text{K}$ steigt α zu tiefen Temperaturen hin an, geht bei $T_{\text{max}} \approx 2 \text{K}$ über ein charakteristisches Maximum, bevor bei $T_c \approx 0,9 \text{K}$ ein scharfes Absinken des Ausdehnungskoeffizienten den Übergang in den supraleitenden Zustand andeutet. T_c und die charakteristische Temperatur des Maximums T_{max} liegen bei UBe_{13} -TPh248 im Vergleich zu UBe_{13} -#6 etwas höher, ebenso ist das Maximum bei T_{max} deutlicher ausgeprägt¹⁹. Unterhalb von $T \approx 7 \text{K}$ wird das Ausdehnungsverhalten von UBe_{13} weitgehend durch die Maximumstruktur bestimmt. Ihre Lage und ihr Verhalten bei Anlegen eines Magnetfelds oder bei Dotierung (siehe nachfolgendes Kapitel) lässt sich somit fast unbeeinflusst durch weitere Beiträge zur thermischen Ausdehnung untersuchen. In einem Magnetfeld von $B=7 \text{T}$ bleibt die Position des Maximums für Kristall TPh248 im Rahmen

¹⁸Auch die in den folgenden Bildern gezeigten Daten beziehen sich auf Messungen entlang der $[100]$ -Richtung. Auf Grund der kubischen Kristallstruktur von UBe_{13} wird keine Anisotropie im Ausdehnungsverhalten des normalleitenden Zustands erwartet.

¹⁹Das Minimum innerhalb des supraleitenden Zustands ist für UBe_{13} -TPh248 ebenfalls stärker ausgebildet.

Abbildung 6.4: Thermische Ausdehnungskoeffizient α von UPe_{13} -#6.

des Messfehlers nahezu unverändert während der Absolutwert von $\alpha(T_{\text{max}})$ kleiner wird. Eine Unterdrückung der Maximumstruktur ist auch für Kristall #6 zu beobachten, allerdings schiebt die Position des Maximums hier leicht zu höheren Temperaturen. Aus dem Vergleich zweier Messungen bei $B=0$ und $B=7,5\text{T}$ kann eine Verschiebung der Position des Maximums von $\Delta T_{\text{max}}/\Delta B = 28 \pm 5 \text{ mK/T}$ bestimmt werden. Während für Kristall #6 schon bei Temperaturen wenig oberhalb des Maximums die Daten für die $B=0$ und $B=7,5\text{T}$ Kurve übereinander liegen, fallen für Kristall TPh248 - hier liegen Daten zu deutlich höheren Temperaturen auch im Magnetfeld vor - die beiden Kurven erst für $T > 4\text{K}$ zusammen.

6.4.2 Der supraleitende Zustand

Das Ausdehnungsverhalten des supraleitenden Zustands ist durch einen scharfen Sprung im Ausdehnungskoeffizienten $\Delta\alpha$, an den sich ein breites Minimum anschließt, geprägt. Diese ungewöhnliche Struktur erschwerte bisher die Festlegung der Übergangstemperatur T_c allein aus den Daten der thermischen Ausdehnung. Aus diesem Grunde werden hier stets die beiden thermodynamischen Messgrößen spezifische Wärme C und der Koeffizient der thermischen Ausdehnung α gemeinsam betrachtet. Um die Vergleichbarkeit der Resultate zu gewährlei-

sten, wurden beide Messgrößen für $\text{UBe}_{13}\text{-}\#6$ am selben Probenstück bestimmt. Da es sich in beiden Fällen um thermodynamische Größen handelt, sollte in beiden Messgrößen die Temperatur des „onset“ und die Breite des Phasenübergangs gleich sein. Die Übergangsbreite kann daher von den Daten der spezifischen Wärme auf diejenigen des thermischen Ausdehnungskoeffizienten projiziert werden, siehe gepunktete Linien in Abb. 6.5. Die Projektion macht deutlich, dass nur der steile Bereich des Absinkens des Ausdehnungskoeffizienten zur supraleitenden Übergangsanomalie gerechnet werden darf. Die breite Minimumstruktur erscheint als separate, zusätzliche Anomalie innerhalb der supraleitenden Phase. Für $\text{UBe}_{13}\text{-TPh248}$, deren T_c leicht höher ist als bei $\text{UBe}_{13}\text{-}\#6$, liegen leider keine Messungen der spezifischen Wärme vor. Der qualitativ gleiche Verlauf des Ausdehnungskoeffizienten innerhalb des supraleitenden Zustands bestätigt jedoch, dass es sich bei der gefundenen Minimumstruktur um eine intrinsische Eigenschaft von UBe_{13} handelt.

Zwar weist die breite Struktur dieses Minimums darauf hin, dass es sich hier wahrscheinlich nicht um einen Phasenübergang handelt, um aber dennoch eine typische Lage und Größe der Anomalie zu bestimmen, wird eine Konstruktion entsprechend der Bestimmung eines idealisierten Phasenübergangs zweiter Ordnung gewählt²⁰. Die charakteristische Temperatur wird im Folgenden als T_L bezeichnet, vgl. Abb. 6.5.

Der supraleitende Zustand im äußeren Magnetfeld

Abb. 6.6 und 6.7 zeigen das Ausdehnungsverhalten beider Kristalle bei Anlegen eines äußeren Magnetfelds. Die zu beobachtenden Tendenzen sind in beiden Fällen weitgehend identisch.

- In kleinen Magnetfeldern von $B \approx 2\text{T}$ nimmt die Schärfe der T_L -Anomalie zu. In $\text{UBe}_{13}\text{-}\#6$ ist darüber hinaus sogar der Absolutwert des Ausdehnungskoeffizienten am Minimum $|\alpha_{\min}(B=2\text{T})|$ vergrößert.
- Die Anomalie bei T_L zeigt eine weit stärkere Feldabhängigkeit als der supraleitende Übergang: Während T_c , gekennzeichnet durch das abrupte Absinken des Ausdehnungskoeffizienten, im Magnetfeld bis $B=4\text{T}$ nur leicht zu tieferen Temperaturen verschiebt, wird die Minimumstruktur bei T_L rasch unterdrückt und ist bei $B^* \approx 4\text{T}$ bereits vollständig verschwunden.

Dieses Ergebnis unterstützt die Vermutung, dass es sich bei der Minimumstruktur nahe T_L um eine zusätzliche Anomalie innerhalb der supraleitenden Phase handelt.

Da thermischer Ausdehnungskoeffizient und spezifische Wärme über die Grüneisenbeziehung miteinander verknüpft sind, ist zu erwarten, dass sich die Anomalie innerhalb des supraleitenden Zustands auch in der spezifischen Wärme äußert. Während das Ausdehnungsverhalten

²⁰In Anlehnung an eine Konstruktionsvorschrift unter Beibehaltung der Entropiebilanz in C/T vs T (Gleiche-Flächen-Konstruktion) wird in α/T vs T ein idealisierter Übergang konstruiert.

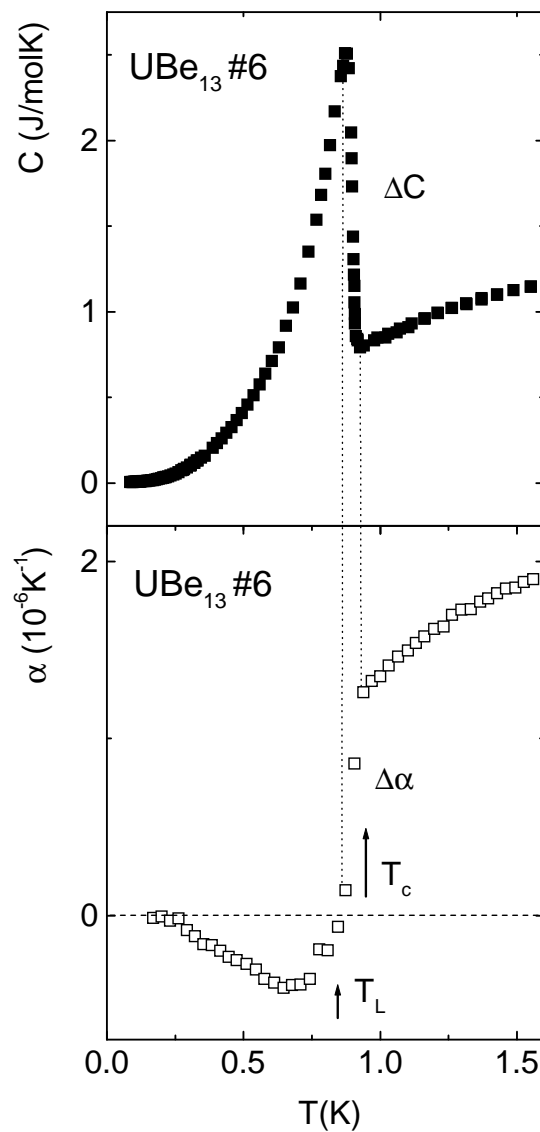


Abbildung 6.5: Spezifische Wärme C [Helfrich 98] und Koeffizient der thermischen Ausdehnung α von UPe_{13} -#6. Die gepunkteten Linien beschreiben für den Phasenübergang bei T_c die Projektion der Übergangsbreite vom Verlauf der spezifischen Wärme $C(T)$ auf den des Ausdehnungskoeffizienten $\alpha(T)$.

unterhalb T_c jedoch weitgehend alleine durch die T_L -Anomalie dominiert ist, bildet sie in der spezifischen Wärme nur einen (möglicherweise sehr kleinen) zusätzlichen Beitrag auf der Tieftemperaturflanke. Wie in Abb. 6.5 zu sehen, ist eine Tieftemperaturanomalie nicht direkt offensichtlich. Auf Grund der noch nicht zweifelsfrei identifizierten Ordnungsparameterstruktur ist auch nicht klar, welcher Beitrag des supraleitenden Zustands zur spezifischen Wärme abgezogen werden müsste, um eine zusätzliche Anomalie zu separieren. Helfrich vergleicht die Daten der spezifischen Wärme von UPe_{13} -#6 mit dem aus der Theorie bestimmten Verlauf für einen stark koppelnden Supraleiter mit isotropem Ordnungsparameter bzw. für einen Ordnungsparameter mit axialer Energielücke [Helfrich 98]. In beiden Fällen liegen die experimentellen Daten über den Werten der Modellkurven, so dass ein verbreiteter zusätzlicher Beitrag durch eine Tieftemperaturanomalie möglich erscheint. Deutlicher tritt die Anomalie jedoch in Messun-

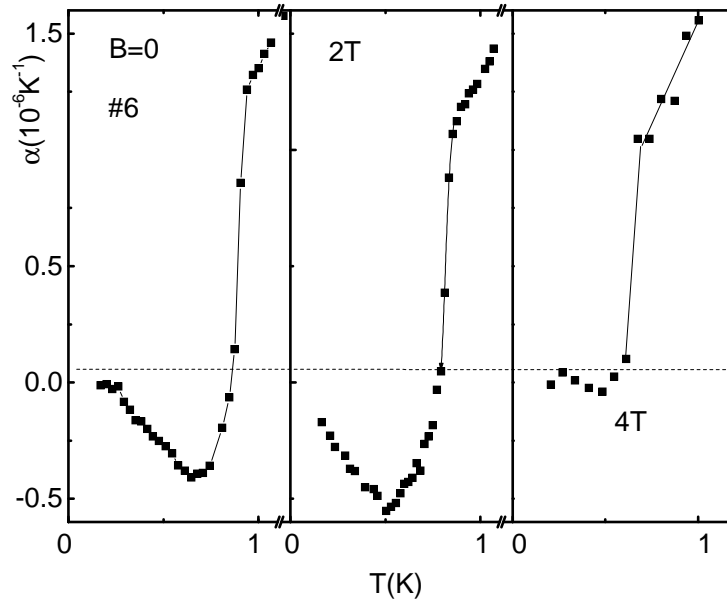


Abbildung 6.6: Tieftemperaturausschnitt des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von UBe₁₃-#6 im äußeren Magnetfeld.

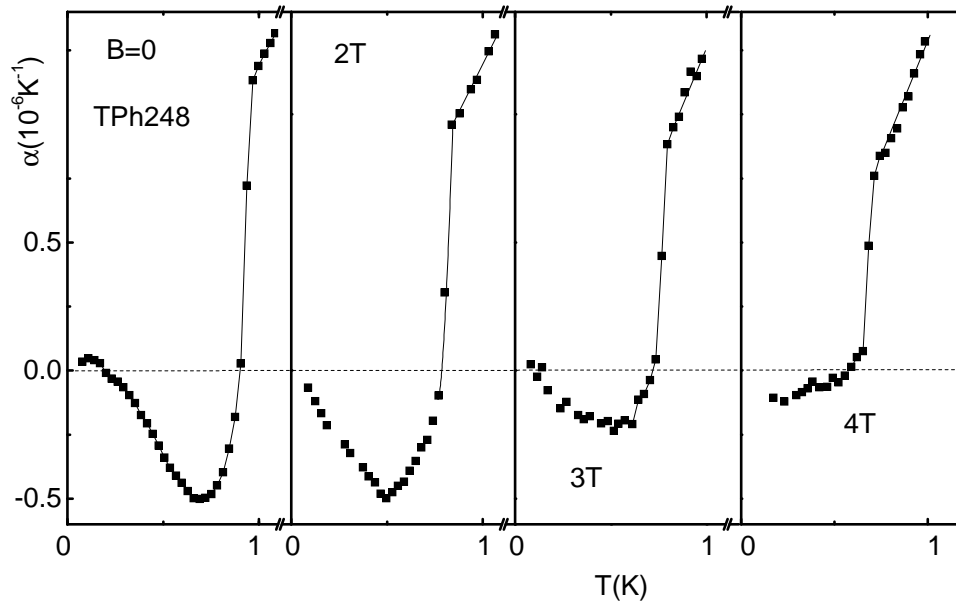


Abbildung 6.7: Tieftemperaturausschnitt des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von UBe₁₃-TPh248 im äußeren Magnetfeld.

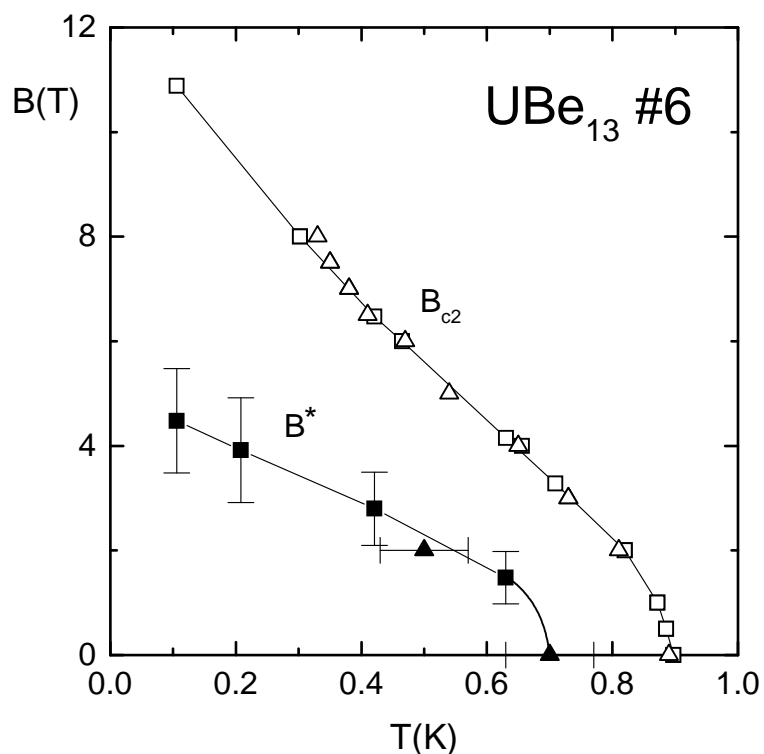


Abbildung 6.8: B - T -Diagramm von UBe_{13} -#6. Offene Symbole kennzeichnen Phasenübergänge, geschlossene Symbole Anomalien. Quadrate kennzeichnen Ergebnisse aus Messungen der spezifischen Wärme ($C(T)$, $C(B)$), Dreiecke die der thermischen Ausdehnung $\alpha(T)$. B^* ist das kritische Magnetfeld der Anomalie bei T_L .

gen der spezifischen Wärme als Funktion des Magnetfelds auf [Helfrich 98, Kromer 98]. Sie erscheint als verbreiterte, schulterartige Struktur innerhalb des supraleitenden Zustands.

Abb. 6.8 zeigt das B - T -Diagramm von UBe_{13} . Neben dem supraleitenden Phasenübergang ist auch die Tieftemperaturanomalie bei T_L , ermittelt aus Messungen der thermischer Ausdehnung sowie der magnetfeldabhängigen spezifischen Wärme, eingetragen. Als besonders ungewöhnlich ist der Wendepunkt in der B_{c2} -Kurve bei $T=0,45\text{K}(\approx T_c/2)$ zu betrachten, wie er bereits von mehreren Autoren beobachtet wurde [Rauchschwalbe 87, Chen 85].

6.5 Analyse und Diskussion

6.5.1 Der normalleitende Zustand

Im normalleitenden Zustand von UBe_{13} tritt in thermodynamischen Messgrößen [Mayer 86, de Visser 92, Kim 95] ebenso wie in Transporteigenschaften [Smith 84, Rauchschwalbe 87, Knetsch 93] ein Maximum bei $T_{\max} \approx 2\text{K}$ auf. Im Gegensatz zu den Beiträgen des Maximums zur spezifischen Wärme oder dem elektrischen Widerstand wird das Ausdehnungsverhalten im relevanten Temperaturbereich weitgehend von dieser Maximumstruktur dominiert. Dilatometrische Messungen sind daher besonders gut geeignet diese Struktur zu untersuchen.

Unter Einbeziehung der in der Literatur zugänglichen Resultate ergeben sich folgende experi-

mentellen Beobachtungen:

- Nahezu gleiche Empfindlichkeit der Maximumstruktur gegenüber Druck in der spezifischen Wärme und dem elektrischen Widerstand für $p \leq 4,4\text{kbar}$ [Phillips 87, Thompson 87, Borges 88].
- Unterschiedliche Sensitivität des Maximums im elektrischem Widerstand und der spezifischen Wärme bei Anlegen eines äußeren Magnetfelds: Ein recht geringer Einfluss des Magnetfelds auf den normalleitenden Zustand wird für die spezifische Wärme beschrieben [Stewart 84, Mayer 86, Kim 95]. Die „2K-Anomalie“ verbreitert im Feld, so dass Entropie sowohl zu höheren als auch zu tieferen Temperaturen umverteilt wird, ohne dass sich die Position des Maximums signifikant verändert [Helfrich 98, Kromer 98a]. Im Gegensatz hierzu zeigt die Maximumstruktur im elektrischen Widerstand eine starke Feldabhängigkeit, wobei die Position des Maximums im Feld rasch zu höheren Temperaturen verschiebt [Rauchschwalbe 86, Knetsch 93].
- Verschiebung von T_{max} im Ausdehnungsverhalten von $\text{UBe}_{13}\text{-}\#6$ um $\Delta T_{\text{max}}/\Delta B \approx 28\text{mK/T}$ zu höheren Temperaturen. Dies entspricht dem bereits publizierten Wert von $\Delta T_{\text{max}}/\Delta B \approx 30\text{mK/T}$ [de Visser 92a]²¹.
- Keine Verschiebung $T_{\text{max}}(B)$ für den, nach der Höhe von T_c beurteilt, qualitativ besseren Kristall $\text{UBe}_{13}\text{-TPh248}$ in Magnetfeldern bis $B=7,5\text{T}$.
- Geringer Einfluss eines Magnetfelds auf den Absolutwert des Ausdehnungskoeffizienten: Der Absolutwert $\alpha(T_{\text{max}})$ wird im Magnetfeld geringfügig kleiner, jedoch ohne dass Ausdehnungsbeiträge zu tieferen und höheren Temperaturen umverteilt werden, vgl. spezifische Wärme.

Grüneisenparameter-Analyse

Die Hybridisierungsstärke der f-Orbitale der Seltenen-Erd-Ionen mit den Orbitalen der Liganden ist in Schwere-Fermionen-Systemen stark volumenabhängig. Somit weist auch die charakteristische Energie T^* eine ausgeprägte Volumenabhängigkeit auf. Das Maß hierfür ist der Grüneisenparameter Γ_{hf} .

$$\Gamma_{\text{hf}} = -\frac{\partial \ln T^*}{\partial \ln V} \quad (6.2)$$

²¹Der angegebene Wert von $\Delta T_{\text{max}}/\Delta B \approx 30\text{mK/T}$ wurde aus der Differenz zweier Messungen bei $B=0$ und $B=8\text{T}$ abgeleitet und bezieht sich auf die Verschiebung von T_{max} im Volumenausdehnungskoeffizienten $\beta = \alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}$. Eine geringe Anisotropie im Ausdehnungsverhalten für die Messrichtung parallel (\parallel) und senkrecht (\perp) zur Achse des äußeren Magnetfelds wird ebenfalls beschrieben [de Visser 92a].

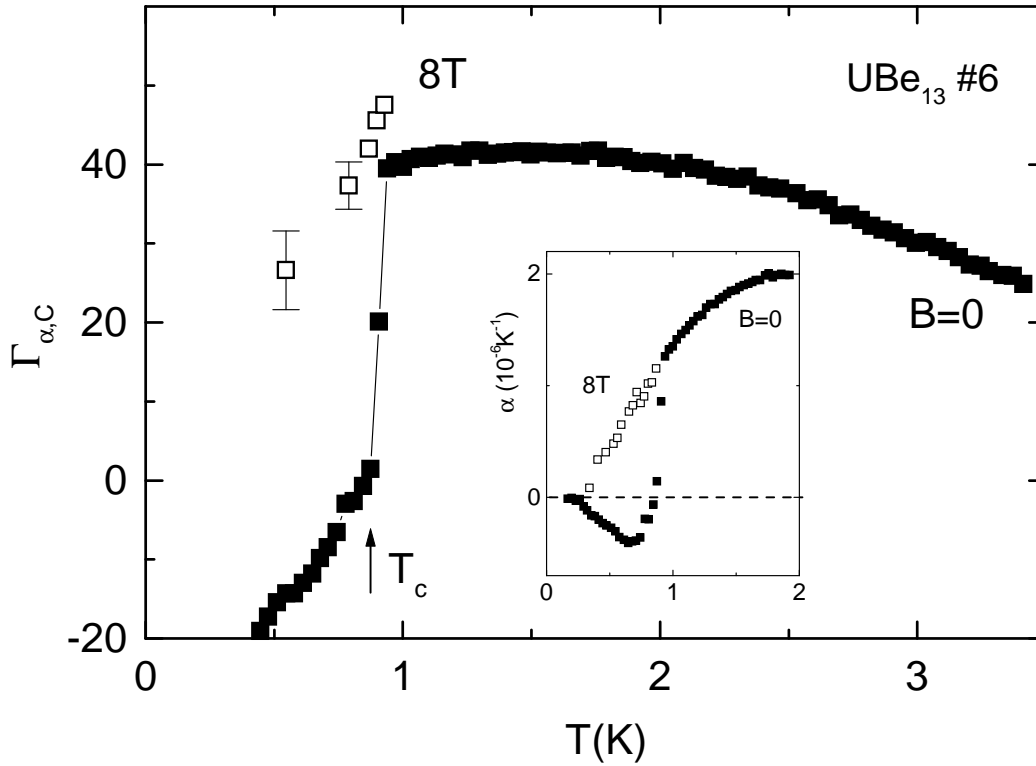


Abbildung 6.9: Effektiver Grüneisenparameter $\Gamma_{\text{eff}} = \Gamma_{\alpha,C}$ von UPe_{13} -#6 für $B=0$ und $8T$. Das Inset zeigt die entsprechenden Daten des Ausdehnungskoeffizienten α , die dazu korrespondierenden Werte der spezifischen Wärme sind aus [Helfrich 98] entnommen.

Der über Messungen des Koeffizienten der thermischen Ausdehnung und der spezifischen Wärme zugängliche effektive Grüneisenparameter

$$\Gamma_{\text{eff}} = \Gamma_{\alpha,C} = \frac{V_{\text{mol}} \cdot \beta}{C \cdot \kappa_T} = \sum_i \Gamma_i \frac{C_i}{C} \quad (6.3)$$

ergibt sich aus der Summe der zu verschiedenen Energieskalen gehörenden Einzelbeiträge, die mit dem jeweiligen Anteil der spezifischen Wärme gewichtet sind. Wenn T^* bei tiefen Temperaturen die einzige relevante Energieskala darstellt, kann Γ_{hf} direkt aus dem effektiven Grüneisenparameter bestimmt werden, $\Gamma_{\text{hf}} \approx \Gamma_{\text{eff}}$. Da mit T_{max} in UPe_{13} u.U. eine zusätzliche Tieftemperaturkala existiert, wird eine detailliertere Untersuchung des Grüneisenparameters notwendig.

Abb. 6.9 zeigt den effektiven Grüneisenparameter für UPe_{13} -#6. Γ_{eff} steigt zu tiefen Temperaturen hin an und erreicht wenig oberhalb T_c mit $\Gamma_{\text{eff}}=42$ seinen maximalen Wert. Dieser ist von fast gleicher Größe wie Γ_{eff} eines von de Visser et al. gemessenen Kristalls ($\Gamma_{\text{eff}} \approx 44$) [de Visser 92a]. Im Unterschied zu diesem ergibt für UPe_{13} -#6 die Extrapolation $\Gamma_{\text{eff}}(T \rightarrow 0)$ jedoch keinen weiteren Anstieg.

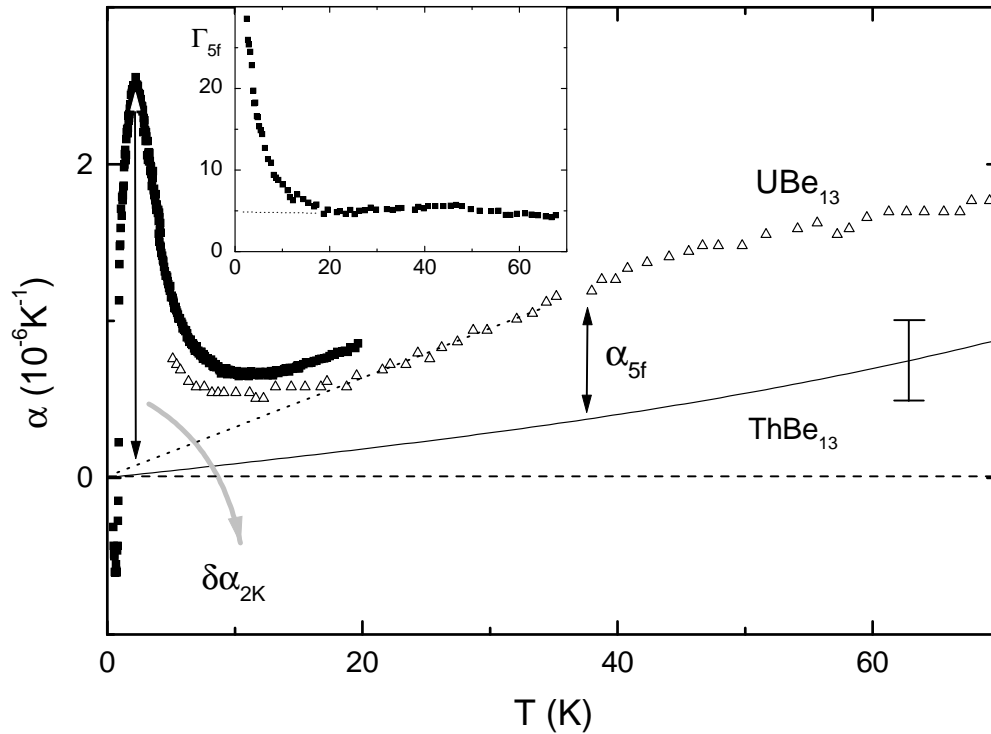


Abbildung 6.10: Thermischer Ausdehnungskoeffizient von UBe_{13} (ausgefüllte Quadrate: TPH248, offene Dreiecke: [de Visser 90]) sowie des unmagnetischen Referenzmaterials ThBe_{13} (durchgezogene Linie [Kappler 80]). Inset: Beitrag der 5f-Elektronen zum Grüneisenparameter, Γ_{5f} .

Um eine Abschätzung verschiedener Beiträge zum effektiven Grüneisenparameter vornehmen zu können, ist in Abb. 6.10 der thermische Ausdehnungskoeffizient von UBe_{13} unter Einbeziehung der Daten zu höheren Temperaturen [de Visser 90] aufgetragen. Aus der Differenz des Ausdehnungsverhaltens von UBe_{13} zum unmagnetischen Referenzsystem ThBe_{13} [Kappler 80] lässt sich der Beitrag der 5f-Elektronen zum Ausdehnungsverhalten abschätzen. Die Bezeichnung „5f-Beitrag“ umfasst auch die Veränderung der Leitungselektronenbeiträge, die infolge der Hybridisierung der 5f- und der Leitungselektronenzustände auftritt.

Der 5f-Beitrag zum Grüneisenparameter Γ_{5f} bestimmt sich aus dem 5f-Beitrag zur thermischen Ausdehnung und dem 5f-Beitrag zur spezifischen Wärme [Felten 86]. Das Inset in Abb. 6.10 zeigt den Verlauf von Γ_{5f} über einen ausgedehnten Temperaturbereich. Für $20\text{ K} < T < 75\text{ K}$ ist der Wert mit $\Gamma_{5f} \approx 6$ nahezu konstant und weicht erst für $T < 20\text{ K}$ zu höheren Werten ab. Wie Abb. 6.10 zeigt, wird das Ausdehnungsverhalten bei tiefen Temperaturen durch die Struktur bei T_{max} dominiert, die sich bei $T \approx 20\text{ K}$ zu entwickeln beginnt. Der Ausdehnungsbeitrag der Maximumstruktur kann vom übrigen 5f-Beitrag durch Abzug der Extrapolation des 5f-Beitrags von höheren Temperaturen her (gepunktete Linie in Abb. 6.10) separiert werden. Wie

in Abb. 6.10 zu sehen, fällt diese Korrektur bei $T \approx 2K$ jedoch relativ gering aus. Für den Ausdehnungsbeitrag der „2K-Anomalie“ ergibt sich dann $\delta\alpha_{2K} = 1,8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ für UBe_{13} -#6 bzw. $\delta\alpha_{2K} = 2,45 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ für UBe_{13} -TPh248. Der korrespondierende Beitrag in der spezifischen Wärme kann aus dem Verlauf von C vs T unter Abzug des Beitrags einer mit 5,97% Thorium dotierten UBe_{13} -Verbindung ermittelt werden. Für $U_{0.9403}Th_{0.0597}Be_{13}$ ist entsprechend dem Kurvenverlauf $C(T)$ [Knetsch 93] und der Extrapolation $T_{\max}(x) \rightarrow 0$ [Kromer 98a] der Beitrag des „2K-Maximums“ zur spezifischen Wärme vollständig unterdrückt. Die ermittelte Differenz $\delta C_{2K} = C_{x=0} - C_{x=0.0597}$ ergibt sich bei $T=2K$ zu $\delta C_{2K} = 0,5 \pm 0,01 J/molK$ [Knetsch 93a]²². Der Grüneisenparameter ergibt sich dann unter Berücksichtigung der Probenabhängigkeit von $\delta\alpha_{2K}$ zu

$$\Gamma_{2K} = 91 \dots 123 \quad (6.4)$$

Einen alternativen Zugang zum Grüneisenparameter dieser Anomalie erhält man über die Definition des Grüneisenparameters als Maß für die Volumenabhängigkeit der charakteristischen Temperatur, wobei letztere mit der Lage des Maximums identifiziert werden kann. Die Volumenabhängigkeit $T_{\max}(V)$ kann aus Messungen des elektrischen Widerstands [Borges 88] bzw. der spezifischen Wärme [Phillips 87] unter hydrostatischem Druck abgelesen werden²³.

$$\Gamma_{2K} = \frac{1}{T_{\max} \cdot \kappa_T} \cdot \frac{\Delta T_{\max}}{\Delta p} \approx 110 \quad (6.5)$$

Dieses Resultat stimmt gut mit dem aus spezifischer Wärme und Ausdehnungsverhalten ermittelten Wert überein und bestätigt damit die oben durchgeführte Abschätzung.

Unter der Annahme, dass T_{\max} neben T^* die einzige zusätzliche Energieskala bei tiefen Temperaturen darstellt²⁴, kann über den experimentell bestimmten effektiven Grüneisenparameter der zu T^* gehörende Grüneisenparameter (Γ_{hf}) aus Gleichung 6.3 berechnet werden. Dazu ist die Bestimmung des mit T^* verknüpften Beitrags zur spezifischen Wärme C_{hf} notwendig. Dieser läßt sich über die spezifische Wärme von $U_{0.9403}Th_{0.0597}Be_{13}$ [Knetsch 93] abschätzen, da hier der Beitrag des „2K-Maximums“ bereits unterdrückt ist²⁵. Mit $C_{hf} = 0,83 J/molK$ bei $T=2K$ ergibt sich dann

$$\Gamma_{\text{eff}} \approx \frac{\Gamma_{hf} \delta C_{hf} + \Gamma_{2K} \delta C_{2K}}{\delta C_{hf} + \delta C_{2K}} \rightarrow \Gamma_{hf} \approx 7 \quad (6.6)$$

Der für Γ_{hf} ermittelte Wert stimmt recht gut mit dem bei hohen Temperaturen ermittelten 5f-Beitrag zum Grüneisenparameter überein.

²²Die in [Kim 95] vorgeschlagene Differenzbildung zwischen UBe_{13} und $U_{0.97}Th_{0.03}Be_{13}$ erscheint angesichts eines (zumindest noch) in der thermischen Ausdehnung vorhandenen Beitrags des Maximums für eine mit 3% Thorium dotierte Probe nicht gerechtfertigt.

²³isotherme Kompressibilität von UBe_{13} : $\kappa_T = 0,97 \text{ Mbar}^{-1}$

²⁴Die Energieskala der Supraleitung sei in dieser Betrachtung ausgenommen.

²⁵Bei $T \approx 2K$ kann darüber hinaus der Gitterbeitrag zu C vernachlässigt werden.

$$\Gamma_{\text{hf}} \approx \Gamma_{5\text{f}}(T \geq 20\text{K}) \quad (6.7)$$

Dieses Ergebnis ist allerdings bemerkenswert und entgegen den Erwartungen für ein Schweres-Fermionen-System mit $T^* \approx 10\text{-}25\text{K}$, wo im Bereich von T^* ein Anstieg von Γ zu erwarten ist. Die vorliegenden Resultate deuten eher auf eine höhere charakteristische Temperatur $T^* \geq 60\text{K}$ hin.

Hinweise auf lokale Kondo-Fluktuationen bei $T_{\text{max}} \approx 2\text{K}$

Die Größe des Grüneisenparameters von $\Gamma_{2\text{K}} \approx 100$ erinnert an typische Werte für Systeme mit niedriger charakteristischer (Kondo-)Temperatur [Schezyk 85, de Visser 90]. Kondo-Systeme mit lokalen Spinfluktuationen können darüber hinaus Maxima im Ausdehnungskoeffizienten ausbilden, die dem „2K-Maximum“ in UBe_{13} sehr ähnlich sind. So zeigen Ausdehnungsmessungen am Kondo-System $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{Al}_2$ [Schezyk 85] für $x < 0,6$ eine markante Maximumstruktur in der Nähe von T_{K} . Ein ähnliches Ergebnis wurde auch für das Schwere-Fermionen-System CeRu_2Si_2 [de Visser 90] gefunden.

Die Annahme Kondo-artiger Spinfluktuationen in UBe_{13} wäre konsistent mit der Beobachtung, dass bei zunehmender Substitution von Uran durch Thorium die Lage des Maximums zu tieferen Temperaturen verschiebt [Knetsch 93, Lang 99]²⁶. Die mit der Dotierung verbundene Aufweitung des Gitters führt zu einer Reduzierung der Hybridisierungsstärke und damit zum Absinken von T_{K} , vgl. [Schilling 79].

Weshalb die Maxima in $\alpha(T)$ und $C(T)$ entgegen den Erwartungen für einen Kondo-Beitrag sehr robust gegenüber äußeren Magnetfeldern sind, ist derzeit noch ungeklärt.

Wie eingangs bereits erwähnt, muss eine mögliche Kondo-Energieskala mit einer charakteristischen Temperatur $T_{\text{max}} \approx 2\text{K}$ von der für die schweren Quasiteilchen verantwortlichen Energieskala mit T^* unterschieden werden.

Nicht-Fermiflüssigkeits-Effekte

In UBe_{13} erscheint der normalleitende Bereich als ein hochkorrelierter, inkohärenter Zustand. Darauf verweisen der temperaturabhängige Sommerfeldkoeffizient und der gegenüber anderen Schweren-Fermionen-Systemen stark erhöhte Beitrag zum elektrischen Widerstand; UBe_{13} -#6: $\rho(T \approx 2\text{K}) \approx 200 \mu\Omega\text{cm}$ [Gegenwart 98]. Die Ursache dieses stark erhöhten Widerstandsbeitrags ist jedoch noch unklar. Als eine mögliche Erklärung werden von E.A. Knetsch itinerante antiferromagnetische Spinfluktuationen vorgeschlagen [Knetsch 93].

Während im betrachteten Temperaturbereich thermodynamische Größen nur eine geringe Abhängigkeit von einem äußeren Magnetfeld aufweisen, zeigt sich in Messungen des elektrischen

²⁶siehe auch nachfolgendes Kapitel

Widerstands an UBe_{13} -#6 ein weit stärkerer Effekt [Knetsch 93, Steglich 98]. Bereits für mittlere Feldstärken ($4T < B < 10T$) erscheinen bei tiefen Temperaturen die Fluktuationsbeiträge soweit unterdrückt, dass die Position des „2K-Maximums“ zu deutlich höheren Temperaturen verschoben ist, $T_{\max}^{B=0}=2,4K \rightarrow T_{\max}^{B=6,7T}=3,9K$ [Knetsch 93]. Ein universelles Verhalten mit $\rho \sim T$ um $T=1K$ und $\rho = \rho_0 + b' \cdot T^{3/2}$ unterhalb von $T \approx 0,8K$ wird daraufhin sichtbar [Gegenwart 98].

Dieses Nicht-Fermiflüssigkeits-Verhalten steht in Übereinstimmung mit Vorhersagen für ein „nearly antiferromagnetic Fermi liquid“ (NAFFL) im dreidimensionalen Fall und erscheint konsistent mit den von E.A. Knetsch vorgeschlagenen itineranten afm Spinfluktuationen. In einem äußeren Magnetfeld wird sowohl die Supraleitung unterdrückt als auch das „2K-Maximum“ zu höheren Temperaturen verschoben. Diese Verschiebung kann als Ausfrieren der Spinfluktuationen, die man für ein NAFFL erwartet, interpretiert werden. Das für $B \geq 14T$ und $T < 300mK$ beobachtete Verhalten des elektrischen Widerstands $\rho(T, B)$ wäre konsistent mit einem Fermi-Flüssigkeits-Zustand: $\partial\rho/\partial B > 0$ und $\Delta\rho = \rho - \rho_0 = a \cdot T^2$ [Gegenwart 98]. Der mit dem Streuquerschnitt verknüpfte a -Koeffizient ist jedoch deutlich größer als der aus der Kadowaki-Woods-Relation erwartete Wert, vgl. [Gegenwart 98]. Mit weiter steigendem Magnetfeld sinkt der a -Koeffizient jedoch noch ab²⁷.

Der Sommerfeldkoeffizient $\gamma = C/T$ zeigt bei $B=12T$ mit sinkender Temperatur ($0,3K < T < 3K$) einen logarithmischen Anstieg, der nach der Spinfluktuationstheorie für dreidimensionale Systeme und mittlere Temperaturen zum linearen Verlauf des elektrischen Widerstands korrespondiert. Für $T < 300mK$ wird der Verlauf dann etwas flacher, bevor zu tiefsten Temperaturen eine drastische Zunahme der spezifischen Wärme zu verzeichnen ist [Steglich 98]. UBe_{13} zeigt damit im betrachteten Parameterbereich ein ähnliches Verhalten wie es für das Schwere-Fermionen-System $CeCu_2Si_2$ beobachtet wird. In $CeCu_2Si_2$ kann dieses Verhalten auf die Nähe eines quantenkritischen Punktes (QKP) zurückgeführt werden. Während die Existenz des QKP in $CeCu_2Si_2$ mit der Unterdrückung der antiferromagnetischen A-Phase ($T_A \rightarrow 0$) in Verbindung gebracht wird, konnte bisher für UBe_{13} kein deutlicher Hinweis auf die Nähe einer magnetisch geordneten Phase gefunden werden [Steglich 98].

Abb. 6.9 zeigt den Grüneisenparameter von UBe_{13} -#6 für $B=8T$ und $T_c < T < 1K$, also innerhalb des Parameterbereichs, in dem Nicht-Fermiflüssigkeits-Verhalten im elektrischen Widerstand beobachtet wurde. Der Grüneisenparameter ist bei $T=800mK$ und $B=8T$ im Vergleich zu $B=0$ erhöht, wie es entsprechend der Zunahme des Grüneisenparameters bei Annäherung an einen QKP erwartet werden kann. Der Kontrollparameter, der ein Maß für den Abstand des Systems zum QKP darstellt, ist hierbei durch das äußere Magnetfeld B bestimmt.

Das in UBe_{13} -#6 zu beobachtende Absinken von $\Gamma_{\text{eff}}(B = 8T)$ zu tiefen Temperaturen entspricht den Vorhersagen jedoch nicht. Offensichtlich ist der effektive Grüneisenparameter nicht

²⁷ a -Koeffizient: $52\mu\Omega\text{cmK}^{-2}$ ($B=14T$) und $45\mu\Omega\text{cmK}^{-2}$ ($B=15,5T$)

bzw. nicht allein durch die itineranten Spinfluktuationen bestimmt. Dies wäre konsistent mit der oben beschriebenen Einschätzung, dass das Ausdehnungsverhalten eher lokalen Freiheitsgraden zuzuschreiben ist. Im elektrischen Widerstand hingegen scheinen sich eher die itineranten Anteile des Spinfluktuationssystems niederzuschlagen.

6.5.2 Der supraleitende Zustand

In den folgenden Ausführungen wird das ungewöhnliche Ausdehnungsverhalten von UBe_{13} für $T < T_c$ diskutiert. Zur Beantwortung der Frage nach der Symmetrie des supraleitenden Ordnungsparameters kann mittels der thermischen Ausdehnung jedoch nicht beigetragen werden.

Hydrostatische Druckabhängigkeit von T_c

Für kontinuierliche Phasenübergänge kann bei Vernachlässigung von Fluktuationseffekten ein Ausdruck für die Anfangssteigung der hydrostatischen Druckabhängigkeit von T_c gewonnen werden, die sog. Ehrenfestrelation:

$$\left. \frac{\partial T_c}{\partial p} \right|_{p \rightarrow 0} = V_{\text{mol}} \cdot T_c \cdot \frac{\Delta\beta}{\Delta C} \quad (6.8)$$

Für kubische Kristalle wie UBe_{13} kann die Diskontinuität im Volumenausdehnungskoeffizienten $\Delta\beta$ aus dem dreifachen Wert des Sprungs des linearen Ausdehnungskoeffizienten $\Delta\alpha$ bestimmt werden. Für ΔC ist die Größe der Sprunganomalie in der spezifischen Wärme einzusetzen. Die Sprunggrößen werden jeweils in einer Auftragung C/T bzw. α/T vs T mittels einer Gleiche-Flächen-Konstruktion bestimmt, wobei zur Bestimmung der Diskontinuität im Ausdehnungskoeffizienten von UBe_{13} die Projektion der Übergangsbreite von $C(T)$ auf $\alpha(T)$ herangezogen wird, siehe Abb. 6.5. Das Molvolumen von UBe_{13} beträgt $V_{\text{mol}} = 8,13 \cdot 10^{-5} \text{m}^3/\text{mol}$. Die ermittelten Werte sind in Tab. 6.2 zusammengestellt.

Es zeigt sich, dass die aus der Ehrenfestrelation ermittelte Druckabhängigkeit der Sprung-

Typ	Probenbez.	T_c (K)	$\Delta\alpha$ $10^{-6} K^{-1}$	ΔC (J/molK)	$\frac{dT_c}{dp} \text{ hydrostat.}$ $p \rightarrow 0$ (mK/kbar)
H-Typ	#6	$0,898 \pm 0,003$	$1,08 \pm 0,1$	$1,95 \pm 0,06$	-12 ± 2

Tabelle 6.2: Hydrostatische Druckabhängigkeit der Sprungtemperatur T_c für UBe_{13} -#6. ΔC aus [Helfrich 98].

temperatur ($\partial T_c / \partial p = -12 \pm 2 \text{mK/kbar}$) gut mit Ergebnissen von Experimenten unter hydrostatischem Druck übereinstimmt. So fanden Lambert et al. bei Suszeptibilitätsmessungen eine

Druckabhängigkeit von $\partial T_c/\partial p = -13 \pm 3 \text{ mK/kbar}$ [Lambert 86]. Diese gute Übereinstimmung bestätigt, dass die beschriebene Projektion der Übergangsbreite eine geeignete Technik zur Bestimmung von $\Delta\alpha$ ist.

Magnetische Anomalie im supraleitenden Zustand

Es konnte gezeigt werden, dass in UBe_{13} innerhalb des supraleitenden Zustands eine zusätzliche verbreiterte Anomalie bei T_L vorliegt. Dies ergibt sich im Einzelnen aus folgenden Punkten:

- Die Projektion der Breite der Phasenübergangsanomalie bei T_c von $C(T)$ auf $\alpha(T)$ zeigt, dass im Ausdehnungskoeffizient nur der steile Sprung dem Phasenübergang zuzurechnen ist, während die verbreiterte Tieftemperaturflanke sich bereits innerhalb des supraleitenden Zustands ausbildet. Die bei älteren Analysen des thermischen Ausdehnungskoeffizienten im Vergleich zu anderen Messgrößen auftretende Abweichung der Sprungtemperatur T_c zu tieferen Temperaturen [vanDijk 94] kann somit als Folge einer unzulässigen Konstruktion des idealisierten Phasenübergangs aufgelöst werden.
- Berücksichtigt man ausschließlich die Größe der Sprunganomalie $\Delta\alpha$, wie sie sich aus der geschilderten Projektion ergibt, so lässt sich mit Hilfe der Ehrenfestrelation ein Wert für die hydrostatische Druckabhängigkeit von T_c berechnen, der sehr gut mit dem der Druckexperimente übereinstimmt, $\partial T_c/\partial p \approx -13 \text{ mK/kbar}$.
- Für Messungen im äußeren Magnetfeld konnte gezeigt werden, dass die zusätzliche Anomalie innerhalb des supraleitenden Zustands eine deutlich stärkere Magnetfeldabhängigkeit aufweist als der Phasenübergang bei T_c . Während letzterer ein kritisches Feld von $B_{c2}(T \rightarrow 0) \approx 14 \text{ T}$ besitzt, ist in Feldern von $B^*(T \rightarrow 0) \approx 4,5 \text{ T}$ die zusätzliche Anomalie bei T_L bereits vollständig unterdrückt.
- In temperaturabhängigen Messungen der spezifischen Wärme ist eine Anomalie innerhalb des supraleitenden Zustands recht schwierig aufzulösen; schwache Indizien finden sich jedoch in [Rauchschwalbe 87]. Deutlicher tritt eine Anomalie innerhalb des supraleitenden Zustands jedoch in isothermen Messungen der spezifischen Wärme mit veränderlichem Magnetfeld hervor [Helfrich 98, Kromer 98]. Die Positionen dieser Anomalie im B - T -Diagramm stimmen recht gut mit $B^*(T)$, der kritischen Feldkurve der Ausdehnungsanomalie bei T_L , überein.

In früheren Untersuchungen an einer polykristallinen Probe mit $T_c = 0,925 \text{ K}$ wurde ebenfalls bei Messungen der spezifischen Wärme als Funktion des Magnetfelds innerhalb des supraleitenden Zustands eine schulterartige Anomalie festgestellt [Ellman 91]. Berücksichtigt man die Verbreiterung der Struktur und die daraus resultierende Unsicherheit in der Festlegung einer

charakteristischen Temperatur, so ist die $B^*(T)$ -Abhängigkeit dieser Anomalie mit der hier gezeigten (Abb. 6.8) vereinbar.

Schmiedeshoff et al. schlagen auf Grund von Messungen der Magnetisierung einen metamagnetischen Phasenübergang für $T < 2\text{K}$ bei $B \approx 3,3\text{T}$ vor, dessen Phasengrenzkurve für $T > 2\text{K}$ zu höheren Feldern verschiebt [Schmiedeshoff 93]. Während der diesem Vorschlag zu Grunde liegende anomale magnetische Drehmomentbeitrag innerhalb des supraleitenden Zustands nahe der hier vorgestellten Anomalie einsetzt, gibt es für entsprechende Anomalien im normalleitenden Zustand keine weiteren Hinweise. Insbesondere die magnetfeldabhängigen Messungen der spezifischen Wärme [Helfrich 98] weisen für Messungen im normalleitenden Zustand keinerlei Anomalie bei den von Schmiedeshoff angegebenen Magnetfeldern auf.

Da in kleinen Magnetfeldern $B \leq 2\text{T}$ die Größe der Anomalie im thermischen Ausdehnungskoeffizient kaum reduziert ist (vgl. Abb. 6.7) und darüber hinaus Abb. 6.8 eine recht große Anfangssteigung des kritischen Magnetfelds $\partial B^*/\partial T$ ($B \rightarrow 0$) nahelegt, deutet dies darauf hin, dass diese Anomalie ebenso wie die Supraleitung in UBe_{13} durch die schweren Quasiteilchen verursacht wird.

Einen Hinweis auf die physikalische Natur der Anomalie bei T_L lässt sich aus einem Vergleich mit dem Schwere-Fermionen-System CeAl_3 gewinnen. Frühe polykristalline Proben zeigen sowohl ein ausgeprägtes Minimum im thermischen Ausdehnungskoeffizienten als auch eine deutliche Schulter in der spezifischen Wärme C bei $T \approx 400\text{mK}$ [Jaccard 85], siehe Abb. 6.11 unten links ²⁸. Dieses Verhalten erinnert an die beschriebene Anomalie bei T_L in UBe_{13} . Für CeAl_3 werden die gefundenen Signaturen mit dem Auftreten quasistatischer magnetischer Korrelationen in Verbindung gebracht, die bei tiefen Temperaturen in μSR -Experimenten beobachtet wurden [Barth 87]. Anders als in UBe_{13} werden für CeAl_3 jedoch Hinweise auf einen zwar räumlich inhomogenen, aber teilweise kohärenten Zustand gefunden [Barth 87]. Tatsächlich ist in neueren Untersuchungen an einkristallinem CeAl_3 dann gezeigt worden, dass mit zunehmender kristalliner Güte aus den breiten Strukturen eine scharfe Phasenübergangsanomalie erwächst, die als ein antiferromagnetischer Phasenübergang identifiziert wurde [Lapertot 93], vgl. Abb. 6.11 unten rechts. Als Ursache für die deutlichen Probenabhängigkeiten werden unterschiedlich starke Verzerrungen innerhalb der Proben angegeben, die dazu führen können, dass in den älteren Polykristallen zwar keine langreichweitige magnetische Ordnung entsteht, dennoch aber ein teilweise kohärenter Zustand mit kurzreichweitigen magnetischen Korrelationen auftreten kann, der sich in den verbreiterten Extrema im Koeffizienten der thermischen Ausdehnung bzw. der spezifischen Wärme äußert. Erst bei guten einkristallinen Proben bildet sich dann eine langreichweitige Ordnung aus.

²⁸In einer Auftragung C/T vs T ist eine breite Maximumstruktur zu erkennen.

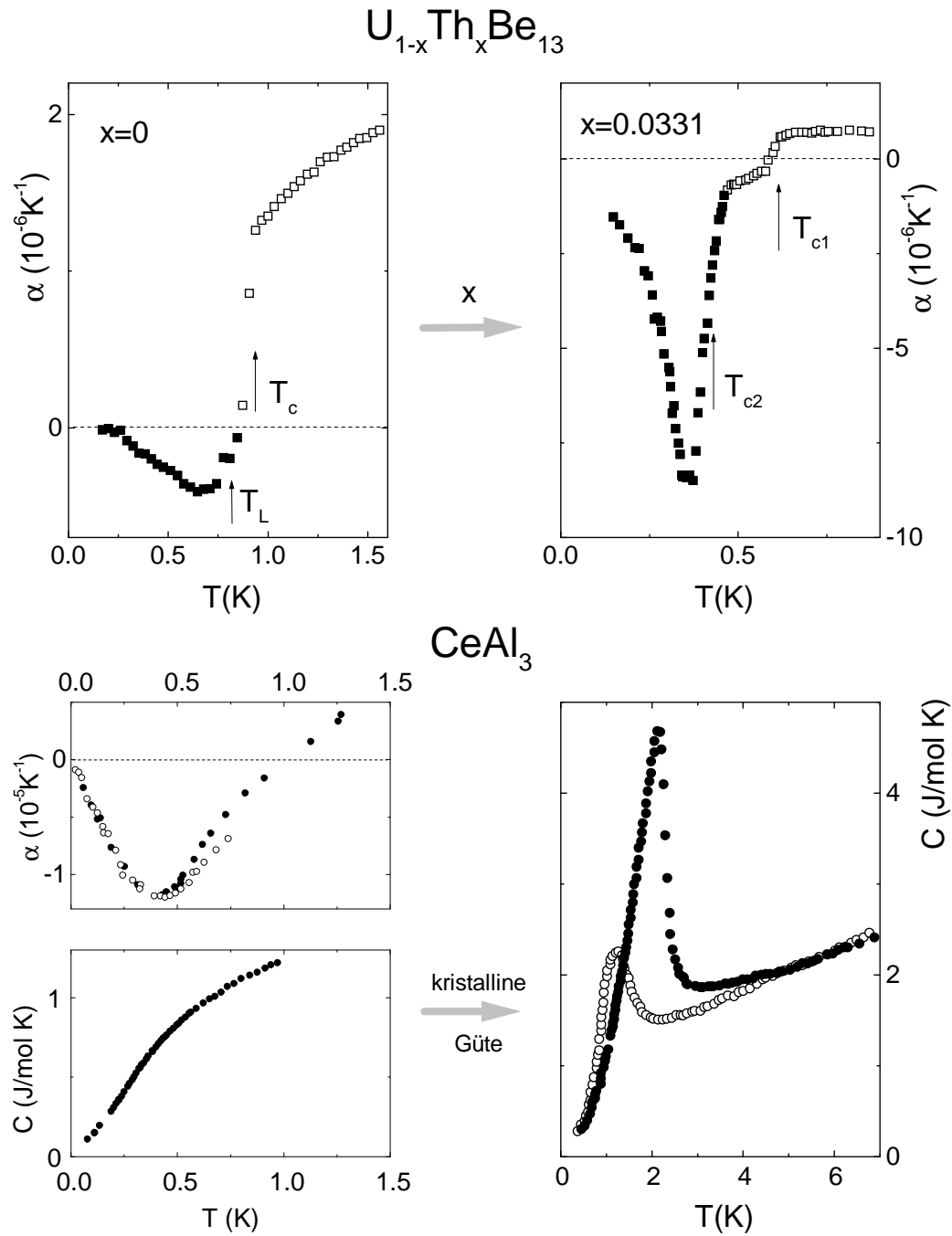


Abbildung 6.11: oben: Thermischer Ausdehnungskoeffizient von UBe_{13} (links) und $U_{1-x}Th_xBe_{13}$ mit $x=0,0331$ (rechts) [Ott 86]. Ausgefüllte Symbole: Vorgeschlagene Entwicklung einer verbreiterten Anomalie ($x=0$) in einen scharfen Phasenübergang ($x=0,0331$) innerhalb des supraleitenden Zustands $T < T_{c,1}$ in Abhängigkeit von x . unten: Thermischer Ausdehnungskoeffizient und spezifische Wärme von polykristallinem $CeAl_3$ (links) [Jaccard 85] und spezifische Wärme von einkristallinem $CeAl_3$ verschiedener Probenqualität [Lapertot 93] (rechts).

Eine Parallele zu UBe_{13} ergibt sich insbesondere auch durch einen Vergleich mit $(\underline{\text{U}}\text{Th})\text{Be}_{13}$, siehe Abb. 6.11 oben bzw. nachfolgendes Kapitel. Auch hier scheint sich aus einem breiten Minimum (evtl. kurzreichweitige afm Korrelationen in UBe_{13}) eine scharfe Phasenübergangs-anomalie (evtl. langreichweitige afm Ordnung in $(\underline{\text{U}}\text{Th})\text{Be}_{13}$) zu entwickeln, wobei hier die Thoriumkonzentration als relevanter Parameter anzusehen ist.

6.6 Ergänzungen

6.6.1 UBe_{13} -Proben mit niedrigem T_c : L-Typ-Kategorie

Neben den bisher diskutierten UBe_{13} -Kristallen mit hohem T_c von ca. 0,9K (H-Typ) gibt es wie bereits erwähnt eine zweite Kategorie von Kristallen mit signifikant niedrigerem T_c von ca. 0,75K (L-Typ) [Langhammer 98]. Alle bisher bekannten Proben dieser letztgenannten Kategorie sind Einkristalle, so auch die hier untersuchte Probe. Dieser Kristall (TPh224) ist nach einer Zerteilung der Probe und anschließender Polierung der Oberfläche ein zweites Mal gemessen worden (TPh224/1). Im Folgenden wird nun ein detaillierter Vergleich der einzelnen Signaturen vorgestellt.

DC-Suszeptibilität

Ähnlich den H-Typ Kristallen zeigen Messungen der DC-Suszeptibilität an UBe_{13} TPh224/1 bei mittleren Temperaturen eine ferromagnetische Anomalie [Trovarelli 99]. Diese liegt bei $T_c \approx 130K$ und damit etwas niedriger als in den H-Typ-Proben ($T_c \approx 160K$), siehe Abb. 6.2. Im Vergleich zu letzteren ist die Anomalie deutlich schwächer ausgeprägt und erscheint bereits bei kleinsten Feldern von $B=6G$ stark unterdrückt. Dies weist auf ein geringeres Maß an Verunreinigungen als in den H-Typ Kristallen hin. Messungen an verschiedenen L-Typ-Kristallen erbrachten oberhalb T_c ähnliche Absolutwerte für χ_{DC} wie für die H-Typ-Kristalle [S.Thomas 1999].

Zweite Tieftemperaturskala: T_{max}

Abb. 6.12 zeigt Ergebnisse der thermischen Ausdehnung an den L-Typ-Proben UBe_{13} -TPh224 und TPh224/1. Zwischen beiden Proben gibt es kleine Unterschiede im Ausdehnungsverhalten. Für Kristall TPh224 liegt das Maximum bei $T_{max}=1,18\pm0,02K$ und für Kristall TPh224/1 bei $T_{max}=1,27\pm0,03K$. Oberhalb von T_{max} (TPh224) liegen beide Kurven übereinander, so dass nur die Tieftemperaturflanke des Maximums verändert scheint. Trotz dieser geringen Differenzen wird deutlich, dass in den L-Typ-Proben das charakteristische Maximum im normalleitenden Zustand bei signifikant tieferen Temperaturen liegt als in den H-Typ Proben ($T_{max} \approx 2K$). Die niedrigere Temperatur der Position des Maximums erscheint daher neben T_c als weiteres Charakteristikum der L-Typ-Kategorie.

Wie das Inset von Abb. 6.12 zeigt, schiebt in UBe_{13} -TPh224 die Position des Maximums im äußeren Magnetfeld zu höheren Temperaturen ($\partial T_{max}/\partial B=30mK/T$). Dieser Befund stimmt ebenso wie das Absinken des Absolutwerts $\alpha(T_{max})$ im Feld mit den am H-Typ-Kristall UBe_{13} -#6 gefundenen Resultaten überein.

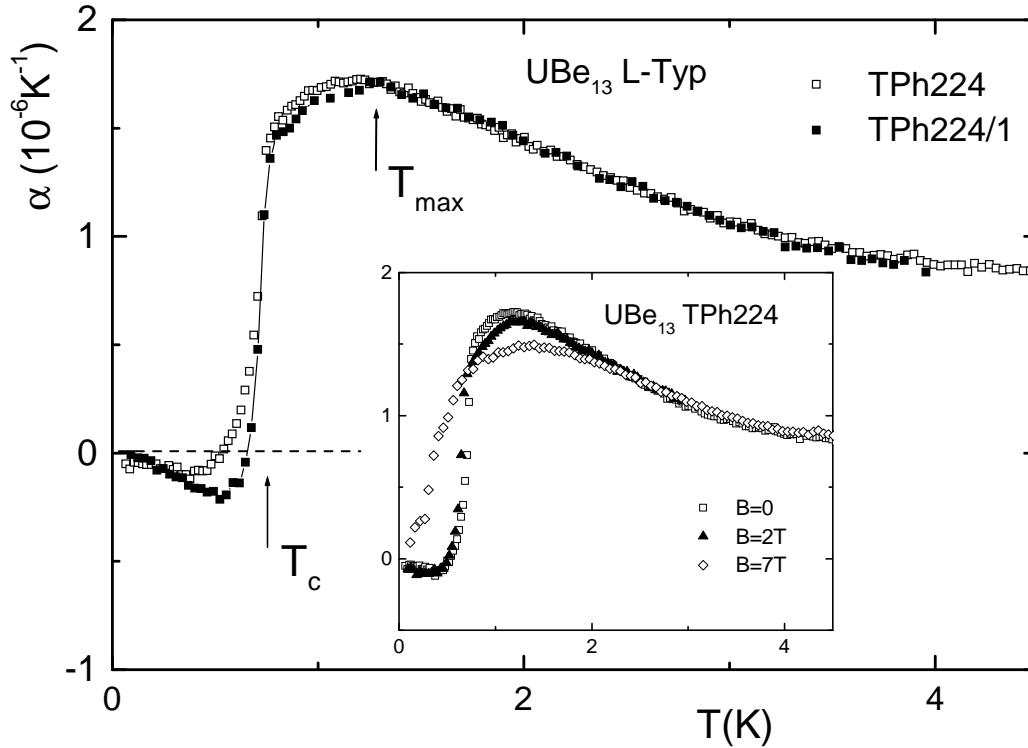


Abbildung 6.12: Thermischer Ausdehnungskoeffizient α von UBe_{13} , TPh224 und TPh224/1 (beides L-Typ). Das Inset zeigt für TPh224/1 die Verschiebung und Verkleinerung des Maximums im Magnetfeld.

Grüneisenparameter

Abb. 6.13 zeigt den effektiven Grüneisenparameter der hier gemessenen L-Typ UBe_{13} -Kristalle sowie ein Vergleich zu dem von de Visser et al. gemessenen Kristall [de Visser 92a]²⁹. Die spezifische Wärme der L-Typ-Proben finden sich für UBe_{13} -TPh224 in [Brison 95, Langhammer 98] und für UBe_{13} -TPh224/1 in [Bach 97]. Der hier untersuchte L-Typ-Kristall UBe_{13} -TPh224 und der von de Visser gemessene zeigen über den gesamten untersuchten Temperaturbereich ein nahezu übereinstimmendes Verhalten des Grüneisenparameters. Dieser steigt mit sinkender Temperatur stetig an und erreicht bei T_c einen Maximalwert von $\Gamma_{\text{eff}} \approx 44$. Dieser Wert liegt etwas über dem des H-Typ-Kristalls UBe_{13} -#6 ($\Gamma_{\text{eff}}=42$). Für UBe_{13} -TPh224/1 ergibt sich für $T > 1,2\text{K}$ ein übereinstimmender Verlauf mit UBe_{13} -TPh224. Für $T_c < T < 1,2\text{K}$ ist der Grüneisenparameter in UBe_{13} TPh224/1 mit $\Gamma_{\text{eff}} \approx 40$ nahezu konstant und zeigt damit ein qualitativ ähnliches Verhalten wie der H-Typ Kristall UBe_{13} -#6.

²⁹Der in [de Visser 92a] beschriebene Kristall scheint mit $T_{\text{max}}=1,25\text{K}$ ebenfalls von der Kategorie L-Typ zu sein.

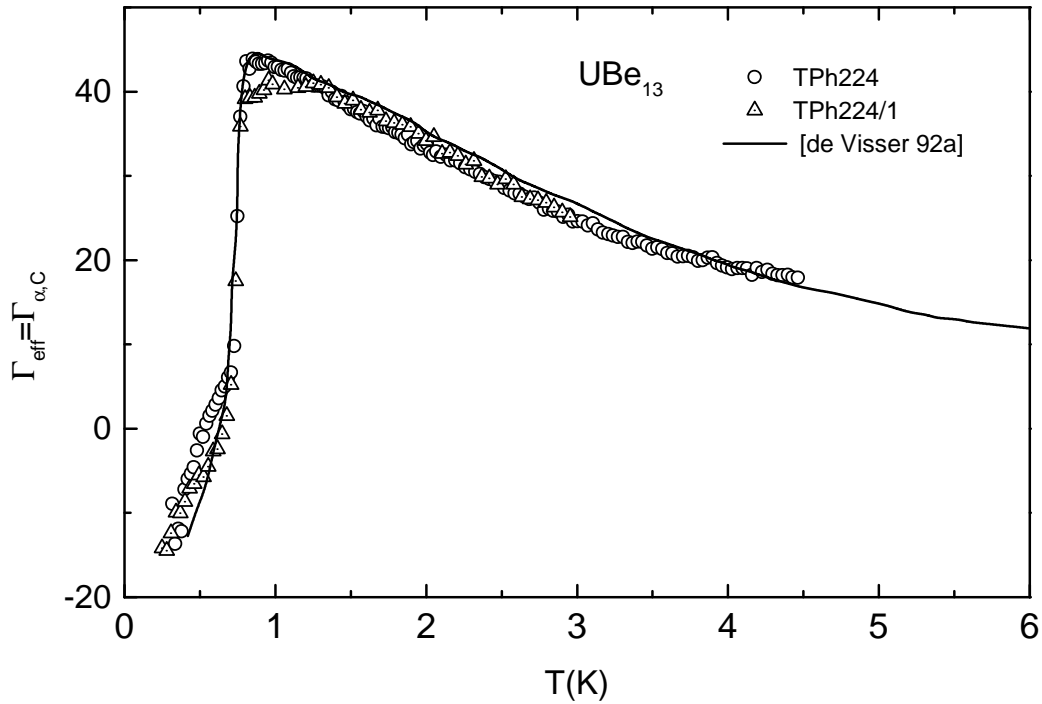


Abbildung 6.13: Effektiver Grüneisenparameter Γ_{eff} für UBe_{13} L-Typ-Kristalle sowie ein Vergleich zu Literaturwerten [de Visser 92a].

Druckabhängigkeit von T_c

Vergleichbar dem Vorgehen für die H-Typ-Kristalle kann für L-Typ- UBe_{13} die hydrostatische Druckabhängigkeit von T_c bestimmt werden. Die zur Bestimmung der Größe der Sprunganomalie im Ausdehnungsverhalten notwendige Projektion der Übergangsbreite von $C(T)$ auf $\alpha(T)$ ist in Abb. 6.14 dargestellt. Den in Tabelle 6.3 zusammengestellten Werten ist zu entnehmen, dass die ermittelte Druckabhängigkeit von T_c in den L-Typ-Proben deutlich geringer ist als in den H-Typ-Kristallen.

Auch für die L-Typ-Proben können die aus der Ehrenfestrelation bestimmten Werte durch Druckexperimente verifiziert werden. So wurde aus Messungen der spezifischen Wärme unter uniaxialem Druck eine Druckabhängigkeit von $\partial T_c / \partial p_{\text{uniax}} = -1,0 \pm 0,3 \text{ mK/kbar}$ ermittelt [Reinders 94]. Für einen kubischen Kristall ergibt sich damit eine hydrostatische Druckabhängigkeit von $\partial T_c / \partial p_{\text{hydrostat}} = -3,0 \pm 0,9 \text{ mK/kbar}$, die (zumindest für UBe_{13} TPh224) gut mit den Werten der Ehrenfestrelation übereinstimmt.

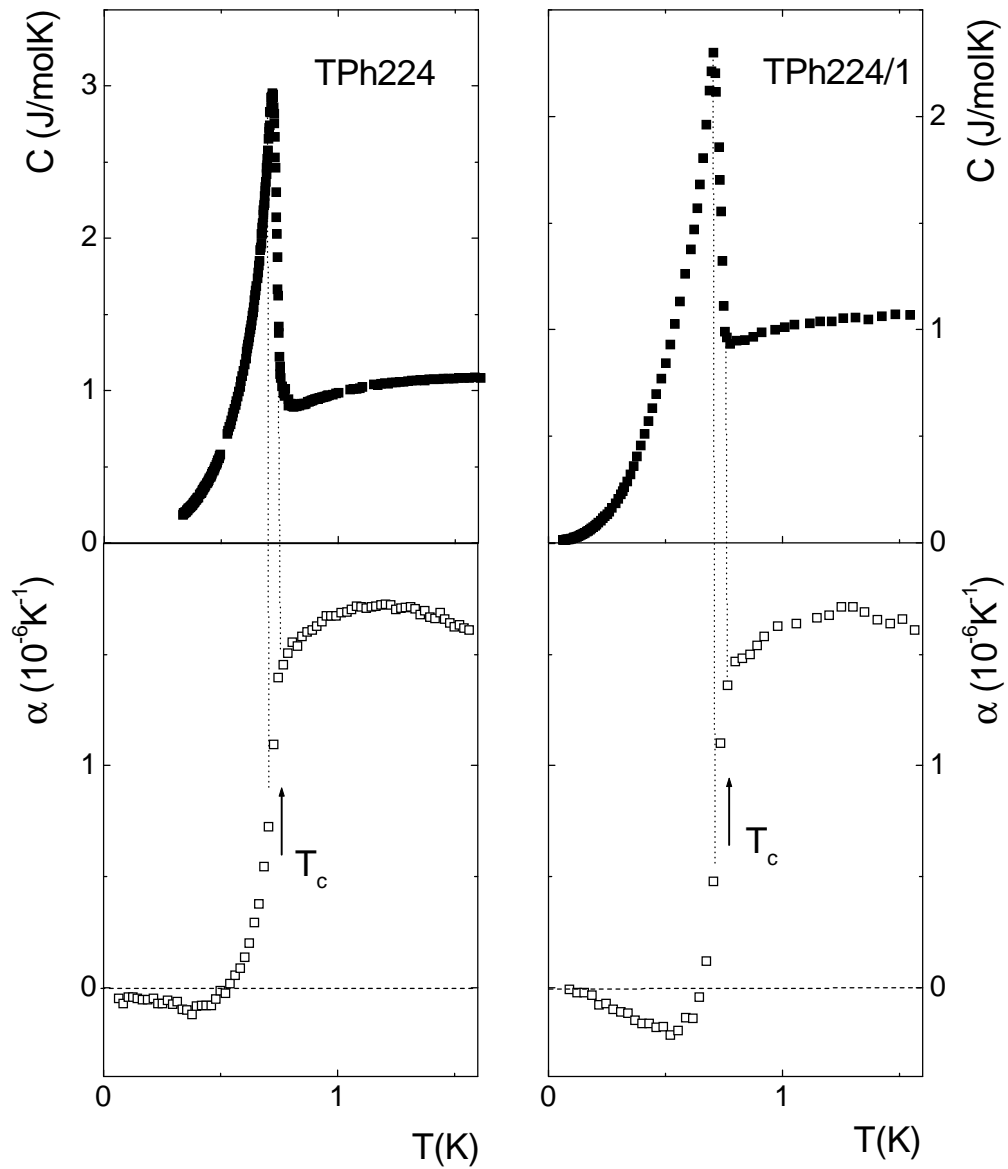


Abbildung 6.14: Spezifische Wärme (TPh224 [Brison 95], Tph224/1 [Bach 97]) und thermischer Ausdehnungskoeffizient der Kristalle UBe_{13} -TPh224 und TPh224/1 (beide L-Typ). Die gepunkteten Linien markieren die Projektion der Breite des Phasenübergangs bei T_c von $C(T)$ auf $\alpha(T)$.

Typ	Probenbez.	T_c [K]	T_{\max} [K]	$\Delta\alpha$ [$10^{-6} K^{-1}$]	ΔC [J/molK]	$\frac{dT_c}{dp}$ hydrostat $p \rightarrow 0$ [mK/kbar]
H-Typ	#6	0,89	2,05	-1,08	1,95 [Helfrich 98]	-12 ± 2
L-Typ	TPh224	0,74	1,18	$-0,5 \pm 0,1$	2,059 [Brison 95]	$-4,4 \pm 1,5$
	TPh224/1	0,74	1,27	$-0,8 \pm 0,1$	1,83 [Bach 97]	-8 ± 1

Tabelle 6.3: Charakteristische Temperaturen, Diskontinuitäten $\Delta\alpha$ bei T_c sowie hydrostatische Druckabhängigkeit von T_c für H-Typ und L-Typ UBe_{13} .

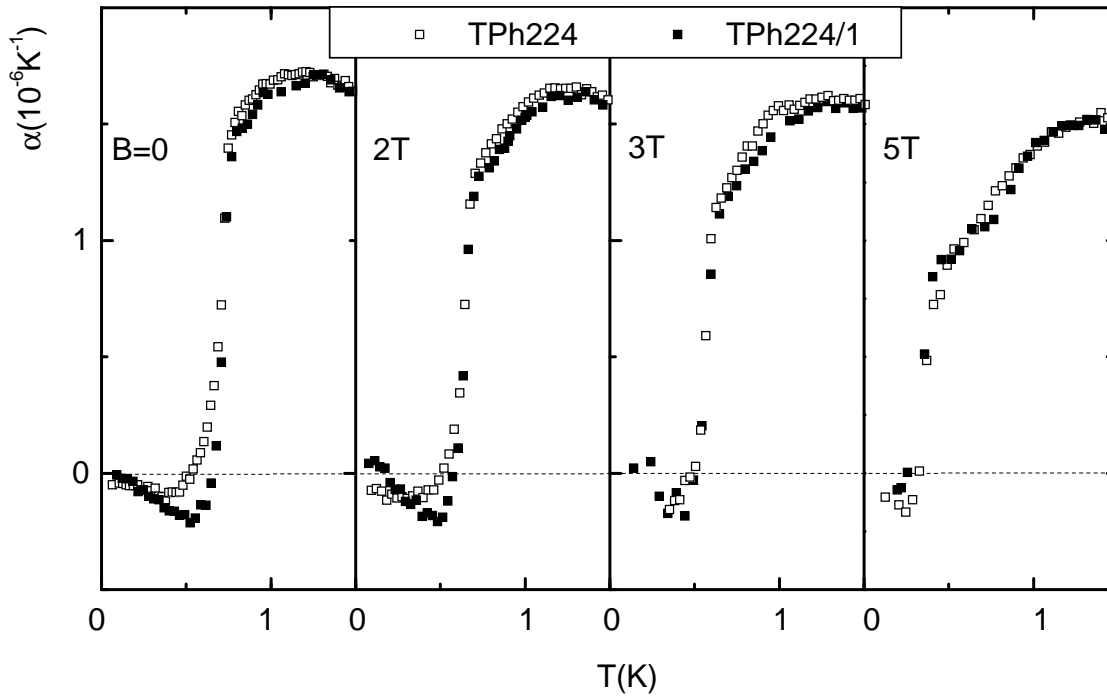


Abbildung 6.15: Thermischer Ausdehnungskoeffizient von UBe_{13} TPh224 und TPh224/1 (beides L-Typ) im äußeren Magnetfeld.

Negative Anomalie innerhalb des supraleitenden Zustands

Die Lage von T_c ist durch die Behandlung der Probe UBe_{13} -TPh224 nicht verändert worden, siehe Tab.6.3. Der Verlauf des Ausdehnungskoeffizienten im supraleitenden Zustand weist jedoch zwischen beiden Proben Unterschiede auf; siehe Abb.6.12 und 6.14 ($B=0$) sowie Abb.6.15 ($B \geq 0$). Für UBe_{13} -TPh224 fällt der Ausdehnungskoeffizient innerhalb des supraleitenden Zustands auf Werte knapp unterhalb der Null ab und bildet dort ein äußerst schwaches Minimum aus. UBe_{13} -TPh224/1 zeigt hingegen im Nullfeld ein in der Form den H-Typ-Kristallen vergleichbares Minimum, das aber deutlich schwächer ausgeprägt ist. In einem Magnetfeld von $B=2\text{T}$ erscheint das Minimum noch kaum unterdrückt - wie auch beim H-Typ - verschwindet aber rasch in Feldern von 3 bis 5T.

In den L-Typ-Kristallen ist das breite Tieftemperaturminimum nur recht schwach ausgeprägt (TPh224/1) oder fast gar nicht vorhanden (TPh224). Dennoch zeigt die Projektion der Übergangsbreite bei T_c (Abb.6.14), dass auch hier der Verlauf des Ausdehnungskoeffizienten bei tiefen Temperaturen keine Verbreiterung des supraleitenden Übergangs darstellt, sondern als separate Anomalie betrachtet werden muss.

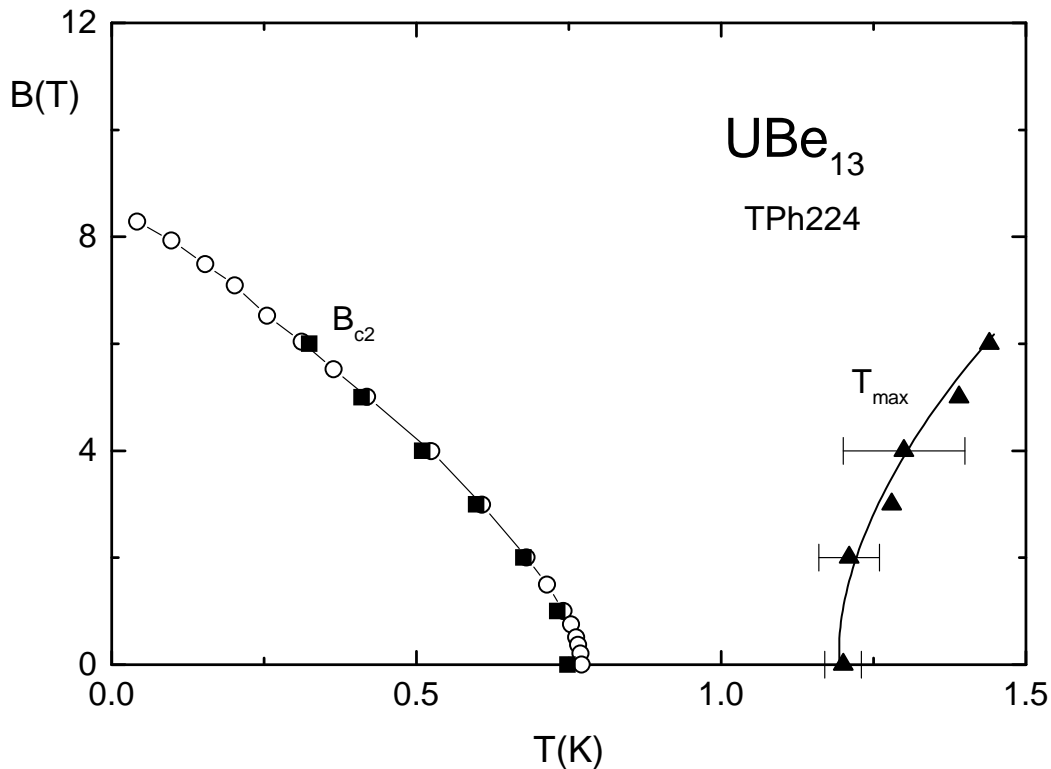


Abbildung 6.16: B - T Diagramm von L-Typ- UBe_{13} , Kristall TPh224. Offene Kreise: B_{c2} gewonnen aus Widerstandsmessungen [Brison 96, F.Thomas 96]; ausgefüllte Quadrate: B_{c2} bestimmt durch den „onset“ des supraleitenden Übergangs in $\alpha(T)$ -Messungen; ausgefüllte Dreiecke: Lage des Maximums im Ausdehnungskoeffizienten T_{\max} .

***B-T*-Anomaliendiagramm**

Abb. 6.16 zeigt das *B-T*-Diagramm des L-Typ-Kristalls UBe_{13} -TPh224. Der aus dem $\alpha(T)$ -Verlauf abgelesene „onset“ der supraleitenden Phase stimmt dabei recht gut mit dem aus Widerstandsexperimenten abgeleiteten T_c überein [Brison 96, F.Thomas 96]. Da wie in Abb. 6.15 ersichtlich die Lage von T_c auch in einem äußeren Magnetfeld unbeeinflusst von der Behandlung des Kristalls ist, kann der Verlauf des oberen kritischen Feldes $B_{c2}(T)$ für TPh224 und TPh224/1 als identisch betrachtet werden. Die Anfangssteigung der $B_{c2}(T)$ -Kurve ist wie in den H-Typ-Kristallen sehr groß. Bei tiefen Temperaturen ergibt sich jedoch ein substanzieller Unterschied zwischen H- und L-Typ- UBe_{13} . Der auffällige Wendepunkt im B_{c2} -Verlauf der H-Typ-Kristalle existiert für L-Typ- UBe_{13} nicht.

Einfluss der Präparationsbedingungen auf L-Typ- UBe_{13}

Neuere Untersuchungen haben Hinweise ergeben, dass L-Typ-Kristalle nach dem Tempern bei 1400°C ein H-Typ-ähnliches Verhalten aufweisen [S.Thomas 2000]. Für den Unterschied zwischen beiden Typen von UBe_{13} spielen anscheinend Aluminium-Einschlüsse, die während des Präparationsprozesses der Einkristalle entstehen, eine entscheidende Rolle. Der Tempervorgang erlaubt dabei eine „Wanderung“ des Aluminiums an die Probenoberfläche, so dass der getemperte Kristall dann eher H-Typ-Eigenschaften aufweist [S.Thomas 2000].

6.6.2 Magnetische Ordnung in UBe_{13} bei $T \approx 9\text{K}$?

Während UBe_{13} -TPh248 im Temperaturbereich zwischen $T=8\text{K}$ und 10K keine Anomalie aufweist, siehe Abb. 6.3, existiert in UBe_{13} -#6 ein deutlicher Sprung im Ausdehnungskoeffizienten bei T_n , siehe Abb. 6.17. Dieser erscheint allerdings bei mehreren Messläufen in Aussehen und Position verändert. Die Position ($T_n \approx 9,4\text{K}$) zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der „Sweep-Rate“³⁰. Die offenen Symbole repräsentieren Daten, die im Abkühlen mit $\partial T/\partial t = -0,8\text{K/h}$ gewonnen wurden. Bei einer größeren Abkühlrate ($-2,4\text{K/h}$) liegt der Übergang bei höheren Temperaturen, während er im Aufwärmen bereits bei niedrigerer Temperatur einsetzt. Es handelt sich also hierbei nicht um die typische thermische Hysterese, wie sie beispielsweise an diskontinuierlichen Phasenübergängen erwartet wird.

Die hier gefundene Anomalie liegt nahe dem von Kleiman et al. vorgeschlagenen antiferromagnetischen Phasenübergang bei $T_N=8,8\text{K}$ [Kleiman 90]. Magnetostruktionsmessungen mit gegenüber Kleiman et al. leicht veränderter Technik konnten an einer anderen UBe_{13} -Probe jedoch keine der mit dem vorgeschlagenen afm Phasenübergang in Verbindung gebrachten

³⁰Bei der hier eingesetzten dynamischen bzw. quasistatischen Messmethode erfolgt eine kontinuierliche Änderung der Proben temperatur mit einer festgehaltenen Rate (Sweep-Rate).

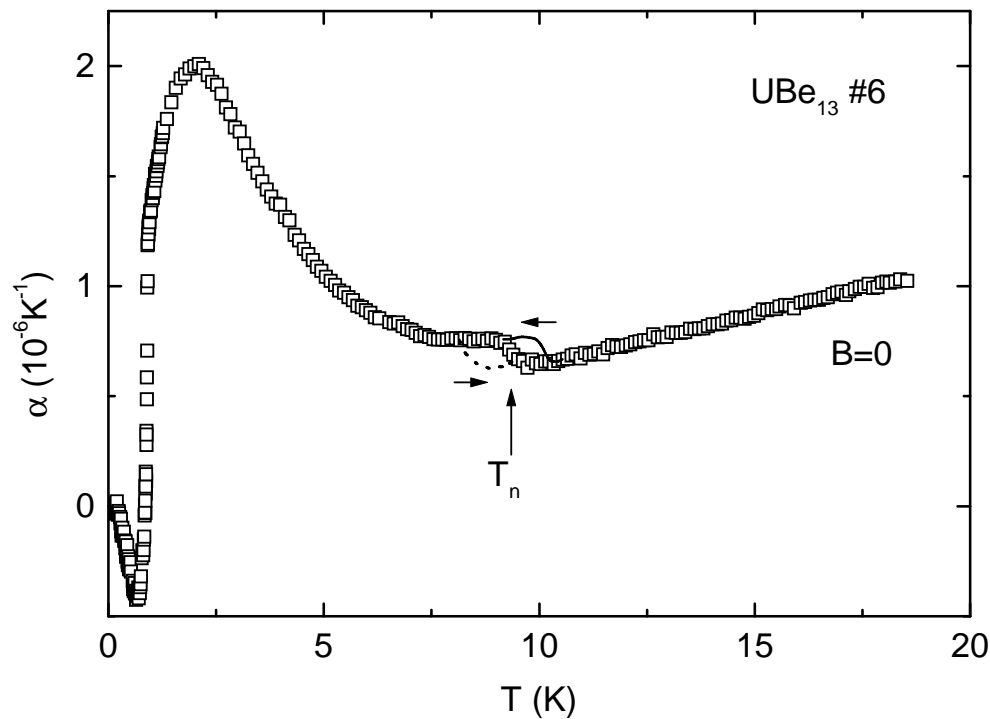


Abbildung 6.17: Thermischer Ausdehnungskoeffizient von UBe_{13} -#6 (H-Typ). Bei T_n wurde mit einer Temperaturänderung von $\partial T/\partial t = -0,8\text{K/h}$ (offene Quadrate), $-2,4\text{K/h}$ (durchgezogene Linie) und $+1,8\text{K/h}$ (unterbrochene Linie) gemessen.

Signaturen bestätigen [de Visser 92, de Visser 92a].

Andere Hinweise auf afm Ordnung für $T > T_c$ ergeben sich aus folgenden Aspekten:

- Schmiedeshoff et al. spekulieren, dass die von Kleiman et al. neben dem afm Übergang gefundenen Oszillationen in der Magnetostriktion möglicherweise doch intrinsischer Natur sein könnten [Schmiedeshoff 94], wenn auch ggf. nur für eine bestimmte Probengruppe. Dies würde auch die Möglichkeit der Existenz eines weiteren (magnetischen) Übergangs oberhalb von T_c bekräftigen. Ein metamagnetischer Phasenübergang in UBe_{13} gilt jedoch als unwahrscheinlich [Detwiler 2000].
- Eine Steigungsänderung in der thermischen Leitfähigkeit bei $T \approx 9\text{K}$, die in polykristallinem UBe_{13} gefunden wurde, kann als Anstieg der charakteristischen Länge afm Korrelationen gedeutet werden [Aliev 91].
- Das Auftreten afm Korrelationen für $T < 30\text{K}$ wurde kürzlich durch Neutronenstreuexperimente bestätigt [Coad 2000].
- In Messungen der Thermokraft unter hydrostatischem Druck wird als Funktion der Temperatur ein Maximum beobachtet ($T \approx 4\text{K}$, $p=67\text{kbar}$) und als Hinweis auf druckindu-

zierte magnetische Ordnung oberhalb von T_c interpretiert [Mao 88].

Das mögliche Auftreten einer magnetischen Anomalie im normalleitenden Zustand ist nicht mit der oben erwähnten H-Typ/L-Typ Kategorie verknüpft. Zum einen zeigen die hier vorgestellten Resultate an H-Typ-Kristallen unterschiedliches Verhalten, andererseits können sowohl der von Kleiman et al. untersuchte UBe_{13} -Kristall ($T_c \approx 0,8K$) als auch der zur Falsifizierung eingesetzte Kristall von de Visser et al. ($T_c \leq 0,85K$, $T_{max} = 1,25K$) als L-Typ eingestuft werden.

Interpretiert man das leicht höhere T_c in UBe_{13} -TPh248 im Vergleich zu UBe_{13} -#6 (beide H-Typ) als Hinweis auf eine höhere kristalline Güte, so kann spekuliert werden, dass in Kristall #6 eine innere Verspannung (innerer Druck) vorliegt, die (vielleicht nur in Teilen der Probe) einen magnetischen Übergang entsprechend den oben erwähnten Resultaten [Mao 88] zu induzieren vermag.

7. Die Dotierungsreihe $U_{1-x}Th_xBe_{13}$

7.1 Einleitung

Für Schwere-Fermionen-Verbindungen wird das Auftreten unkonventioneller supraleitender Zustände diskutiert. Diese erlauben u.U. die Ausbildung unterschiedlicher supraleitender Phasen. In Analogie zu 3He , das in Abhängigkeit von Druck und Magnetfeld drei verschiedene superfluide Zustände auszubilden vermag, konnten im Schwere-Fermionen-System UPt_3 unterschiedliche supraleitende Phasen identifiziert werden. In Verbindung mit neueren Experimenten wie NMR-Messungen und Untersuchungen der Wärmeleitfähigkeit wird für die Supraleitung in UPt_3 ein mehrkomponentiger Ordnungsparameter mit einer p-Wellen-Symmetrie der Paarwellenfunktion (ungerade Parität des supraleitenden Zustands) angenommen [Sauls 94, Kitaoka 2000, Brison 2000].

Während in undotiertem UBe_{13} in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und äußerem Magnetfeld nur eine einzige supraleitende Phase gefunden wird, ergeben Messungen an $U_{1-x}Th_xBe_{13}$, d.h. an Proben mit einer partiellen Substitution des Uran durch Thorium, für einen Konzentrationsbereich von $0,019 \leq x \leq 0,0455$ einen zweiten Phasenübergang innerhalb des supraleitenden Zustands [Ott 85]. Beide Phasenübergänge werden dem System der schweren Quasiteilchen zugeschrieben [Ott 86]. Das Auftreten des zweiten Phasenübergangs ist mit einem nichtmonotonen Verlauf der Sprungtemperatur T_c verbunden. Wie Abb. 7.1 zeigt, wird T_c bereits bei kleinen Thoriumkonzentrationen rasch unterdrückt, steigt aber oberhalb der Konzentration $x_{c1} \approx 0,019$ wieder an. Für $x > x_{c1}$ wird dann auch der zweite Phasenübergang beobachtet. Deutet man diesen Übergang bei T_{c2} in ähnlichem Sinne wie für UPt_3 , d.h. als ein Auftreten einer zweiten supraleitenden Phase, so wäre dies als ein deutlicher Hinweis auf unkonventionelle Supraleitung in $(UTh)Be_{13}$ zu werten.

Im Gegensatz zu UPt_3 liegen die Dinge für $U_{1-x}Th_xBe_{13}$ jedoch weniger klar. Sowohl die Natur des zusätzlichen Phasenübergangs ist noch ungeklärt als auch bei Annahme eines zweiten supraleitenden Übergangs die Ursache für die Aufspaltung der kritischen Temperatur bzw. die Natur des symmetriebrechenden Feldes.

Erste Messungen der Ultraschalldämpfung zur Klärung der Natur des Zustands im Bereich (C) des Phasendiagramms von Abb. 7.1, d.h. für $T < T_{c2}$, ergaben für longitudinale Ultraschallwellen, die sich entlang der [100]-Richtung ausbreiten, eine deutliche Zunahme des Dämpf-

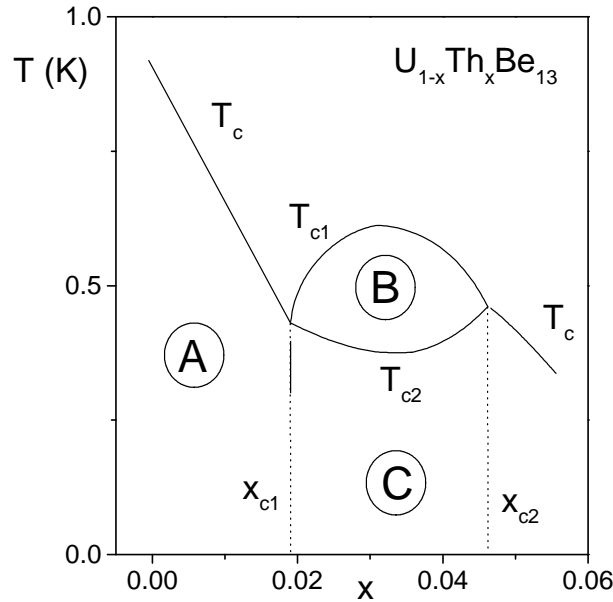


Abbildung 7.1: T - x -Phasendiagramm von $U_{1-x}Th_xBe_{13}$: durchgezogene Linien kennzeichnen Phasenübergänge entsprechend [Scheidt 98]. Die gepunkteten Linien umgrenzen den Konzentrationsbereich, in dem zwei Phasenübergänge bei T_{c1} und T_{c2} gefunden werden.

fungsverhaltens bei T_{c2} . Dieses Verhalten wurde im Hinblick auf eine antiferromagnetische Phase (Spindichtewelle) gedeutet, die mit der Supraleitung koexistiert [Batlogg 85]. Messungen der Myonenspin-Relaxationsrate ergaben ferner für den Bereich (C) schwache magnetische Korrelationen. Das ermittelte magnetische Moment ist mit $\mu_s \approx 10^{-3} \mu_B/U$ äußerst gering [Heffner 90]. Diese Ergebnisse weisen auf eine magnetische Ordnung im Bereich (C) hin.

Demgegenüber stehen jedoch Messungen des unteren kritischen Magnetfelds $B_{c1}(T)$, die beim Übergang von (B) nach (C), d.h. bei T_{c2} , eine deutliche Zunahme der Steigung verzeichnen [Rauchschwalbe 87]. Da im Grenzfall sauberer Proben (clean limit) und bei Annahme einer konstanten Quasiteilchenmasse das untere kritische Feld direkt proportional zur Dichte der Cooperpaare ist, wurde auf eine Änderung im supraleitenden Zustand geschlossen¹ und somit auf eine supraleitende Natur des Phasenübergangs bei T_{c2} .

Diese widersprüchlich erscheinenden Ergebnisse ließen sich unter Annahme unterschiedlicher, anisotroper supraleitender Zustände für die Bereiche (A) und (B) erklären, wobei diese Zustände zu unterschiedlichen Darstellungen der kubischen Raumgruppe gehören. Für den Phasenübergang von (B) nach (C) schlugen Joynt et al. einen Übergang zwischen verschiedenen Phasen

¹Bei einem anisotropen Ordnungsparameter des supraleitenden Zustands für $T < T_{c1}$ könnte sich für $T < T_{c2}$ auf zusätzlichen Teilen der Fermifläche eine Energielücke (Gap) öffnen [Rauchschwalbe 87].

innerhalb der gleichen Darstellung vor [Joynt 86]. Die Ultraschallabsorption bei T_{c2} wird dabei auf die Kopplung der Ultraschallwellen an die Domänenwände, die sich in (C) zwischen verschiedenen supraleitenden Domänen ausbilden, zurückgeführt. Die Vorhersage, dass auf Grund von Anisotropieeffekten für Ultraschallwellen entlang der [111]-Richtung ein deutlich schwächeres Dämpfungsverhalten auftritt, konnte jedoch durch spätere Experimente falsifiziert werden [Bishop 86].

Ebenfalls ausgehend von unterschiedlichen supraleitenden Zuständen für die Bereiche (A) und (B) wird alternativ für den Bereich (C) eine Kombination der mit beiden supraleitenden Zuständen (A) und (B) zusammenhängenden Darstellungen Γ_A und Γ_B diskutiert. Die mit den beiden Darstellungen verknüpften Übergangstemperaturen kreuzen als Funktion der Thoriumkonzentration bei x_{c1} so dass im Bereich (C) beide Darstellungen kombinieren können: $\Gamma_C = \Gamma_A \otimes \Gamma_B$ [Sigrist 89]. Für einige der Kombinationen konnten dabei qualitative Beschreibungen der oben erwähnten Experimente gegeben werden. Insbesondere ließen sich die magnetischen Eigenschaften innerhalb von (C) nichtunitären Zuständen mit gebrochener Zeitumkehrinvarianz zuschreiben [Sigrist 89]. Darüber hinaus führt die niedrige Symmetrie des kombinierten Zustands zu zusätzlichen Beiträgen in der Ultraschalldämpfung für jede Ausbreitungsrichtung der Ultraschallwelle. Dies wäre somit konsistent mit den oben erwähnten Experimenten.

Neuere Ergebnisse wie Messungen unter uniaxialem Druck [Zieve 94], Untersuchungen des Pinning-Verhaltens innerhalb der Shubnikov-Phase [Zieve 95, Mota 99] und die Abhängigkeit von T_{c2} bezüglich verschiedener Dotierungen [Scheidt 99] scheinen konsistent mit dem von Sigrist et al. beschriebenen Modell. Eine detailliertere Beschreibung der ungewöhnlichen Vortex-Pinning-Eigenschaften findet sich in [Sigrist 99].

Einerseits unterstreicht die Ausbildung eines so ungewöhnlichen supraleitenden Zustands in $(\underline{U}\text{Th})\text{Be}_{13}$ die besondere Rolle des Thoriums, andererseits führt sie aber auch zu Zweifeln an der Anwendbarkeit des beschriebenen Modells. Bei geringen Dotierungskonzentrationen ($x \leq 1\text{at.}\%$) ist der Einfluss von Thorium durchaus dem anderer unmagnetischer Ionen vergleichbar. So wird T_c bei Dotierung mit Thorium und Lanthan in gleicher Weise unterdrückt [Ahlheim 88]. Bei Dotierung mit Yttrium ist diese Unterdrückung von T_c noch etwas stärker ausgeprägt. Einen nichtmonotonen Verlauf von T_c bzw. das Auftreten eines zweiten Phasenübergangs innerhalb des supraleitenden Zustands bei etwas höheren Dotierungskonzentrationen konnte hingegen nur im Falle des Thoriums beobachtet werden.

Motivation

Ott et al. zeigen an $\text{U}_{0.9669}\text{Th}_{0.0331}\text{Be}_{13}$ Messungen des Koeffizienten der thermischen Ausdehnung und der spezifischen Wärme [Ott 86]. Der Phasenübergang bei T_{c2} ist mit einer deutlichen Gitterverzerrung verbunden und lässt damit für $T < T_{c2}$ auf eine starke Kopplung der elek-

tronischen Freiheitsgrade an die Gitterfreiheitsgrade schließen. Auf Grund dieser besonderen Sensitivität des Ausdehnungsverhaltens bietet sich die Messung der thermischen Ausdehnung an, eine systematische Untersuchung der Entwicklung des Phasenübergangs bei T_{c2} als Funktion der Thoriumkonzentration vorzunehmen und somit einen Beitrag zur Bestimmung der Natur der Phase unterhalb T_{c2} zu leisten. Aus der Kombination des Ausdehnungskoeffizienten und der spezifischen Wärme lässt sich für den Zustand unterhalb von T_{c2} ein ungewöhnlich großer Grüneisenparameter bestimmen. Berücksichtigt man die im vorherigen Kapitel beschriebene negative Anomalie innerhalb des supraleitenden Zustands von reinem UBe_{13} , die ebenfalls einen großen Grüneisenparameter besitzt, so liegt die Vermutung nahe, dass ein Zusammenhang zwischen beiden Phänomenen besteht. Dies soll im Folgenden untersucht werden.

7.2 Grundzustand des Uran in $(UTh)Be_{13}$

Während für UBe_{13} ein magnetisches $5f^3$ -Grundzustandsdublett des Uran favorisiert wird (vgl. vorheriges Kapitel), gibt es für $U_{1-x}Th_xBe_{13}$ mit Thoriumkonzentrationen um $x=0,1$ deutliche Hinweise auf ein unmagnetisches $5f^2$ -Grundzustandsdublett. Dies würde die Annahme unterstützen, dass sich in $U_{0.9}Th_{0.1}Be_{13}$ ein (elektrischer) quadrupolarer Kondoeffekt ausbildet. Die experimentellen Hinweise basieren dabei auf folgenden Beobachtungen:

- Aliev et al. haben die Verbindung $U_{0.9}Th_{0.1}Be_{13}$ intensiv untersucht [Aliev 93, Aliev 94, Aliev 95a]. Die dabei gefundene Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme $C/T \sim -\ln(T)$, der Suszeptibilität $\chi \sim 1 - A\sqrt{T}$ und des elektrischen Widerstands $\rho \sim 1 + B\sqrt{T}$ bei tiefen Temperaturen sind mit Vorhersagen für einen (zwei-Kanal) quadrupolaren Kondoeffekt vereinbar [Aliev 96].
- Durch Messungen an $U_{1-x}M_xBe_{13}$ ($M=Th, La, Sc, Y$) konnte gezeigt werden, dass einer deutlichen Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Dotierung nur ein geringer Einfluss der Dotierung auf die Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen gegenübersteht [Kim 90]. Dies kann auf unterschiedliche physikalische Mechanismen zurückgeführt werden, die das Verhalten der spezifische Wärme einerseits und der Suszeptibilität andererseits bestimmen. Der Verlauf der Suszeptibilität erscheint konsistent mit der Interpretation im Rahmen eines van-Vleck-Beitrags, der für einen quadrupolaren Kondoeffekt in einem kubischen System von Bedeutung ist [Cox 87, Cox 96]².
- Ein Vergleich des nichtlinearen (quadrupolaren) Anteils der Suszeptibilität zwischen undotiertem UBe_{13} und $U_{0.9}Th_{0.1}Be_{13}$ ergibt ein deutlich unterschiedliches Verhalten bei

²Eine unterschiedliche Sensitivität von spezifischer Wärme und Suszeptibilität wird auch für undotiertes UBe_{13} bezüglich äußeren Drucks beobachtet und wurde in ähnlicher Richtung interpretiert [McElfresh93].

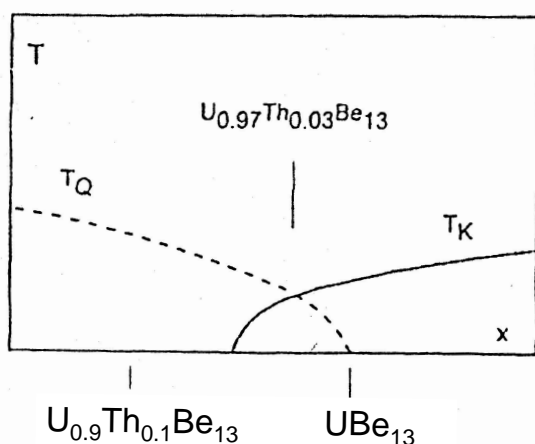


Abbildung 7.2: Von Aliev et al. vorgeschlagenes schematisches Phasendiagramm für $U_{1-x}Th_xBe_{13}$ mit der elektrisch quadrupolaren Kondotemperatur T_Q und der magnetisch dipolaren Ein-Kanal-Kondotemperatur T_K [Aliev 96].

tiefen Temperaturen, wobei dasjenige des thorierten Systems den Erwartungen für einen quadrupolaren Kondoeffekt entspricht [Aliev 95].

Neuere Untersuchungen der spezifischen Wärme und des elektrischen Widerstands [Weilnhammer98] zeigen die für einen quadrupolaren Kondoeffekt erwarteten Temperaturabhängigkeiten über einen deutlich kleineren Temperaturbereich als in den eingangs zitierten Arbeiten von Aliev et al. Die Autoren werten dies als starken Hinweis gegen einen quadrupolaren Grundzustand in $U_{0.9}Th_{0.1}Be_{13}$. Insgesamt kann daher trotz deutlicher Hinweise ein quadrupolarer Grundzustand in $U_{0.9}Th_{0.1}Be_{13}$ nicht als gesichert angesehen werden.

Nimmt man einmal für UBe_{13} einen magnetisch dipolaren und für $U_{0.9}Th_{0.1}Be_{13}$ einen elektrisch quadrupolaren Grundzustand an, so folgern Aliev et al., dass sich die Grundzustandskonfiguration des Uran als Funktion der Thoriumkonzentration von einem (magnetischen) $5f^3$ Dublett ($x=0$) zu einem (unmagnetischen) $5f^2$ Dublett ($x=0,1$) verschiebt. Dies würde für Uran einen starken gemischtvalenten Zustand zwischen U^{3+} und U^{4+} erfordern, was als nicht unplausibel erachtet wird [Cox 98] und durch neuere Rechnungen unterstützt wird [Schiller 98]. Die Annahme unterschiedlicher Grundzustände impliziert direkt das Auftreten eines neuen quantenkritischen Punktes an der Stelle, an der der magnetische Grundzustand unterdrückt wird, vgl. Abb. 7.2 [Aliev 96]. Würde dieses Szenario die Realität richtig widerspiegeln, so läge der quantenkritische Punkt in der Nähe der im Folgenden zu untersuchenden Proben.

7.3 Probencharakterisierung

Alle hier untersuchten Proben stammen aus der Gruppe von Prof. Dr. G.R. Stewart in Gainesville (USA) und sind ebenfalls dort von Dr. J.S. Kim charakterisiert worden. Bei den zur

Verfügung stehenden dotierten Proben $U_{1-x}Th_xBe_{13}$ mit $x > 0$ handelt es sich ausschließlich um Polykristalle. Diese sind ungetempert, lediglich für $x=0,038$ liegt zusätzlich noch eine getemperte Probe vor. Ein detaillierter Vergleich mit bereits publizierten Daten der spezifischen Wärme, die ebenfalls an ungetemperten Proben des gleichen „batches“ gewonnen wurden, ist damit möglich. Im Falle des Systems mit $x=0,038$ ist die vorliegende ungetemperte Probe von sehr geringer Abmessung und daher äußerst schwierig in der Messzelle zu montieren. Aus diesem Grund wurde für detaillierte Untersuchungen, insbesondere bei angelegtem Magnetfeld, die größere getemperte Probe verwendet. Um jedoch einen verlässlichen Vergleich zu den Proben anderer Dotierungskonzentrationen zu gewährleisten, ist für verschwindendes Magnetfeld auch die ungetemperte Probe gemessen worden. Ihre charakteristischen Übergangstemperaturen finden dann auch Eingang in das hier vorgestellte Phasendiagramm von $U_{1-x}Th_xBe_{13}$. Der Einfluss des Tempervorgangs ist im Detail noch nicht verstanden. Möglicherweise kommt es jedoch während des Temperprozesses zu einem Verlust an Beryllium und damit zu Inhomogenitäten in der Probe. Bezüglich des Herstellungsprozesses der Proben sei auf die Referenzen [Scheidt 98] und [Kim 91] verwiesen.

7.4 Messergebnisse und Analyse, $x \leq 0,03$

7.4.1 Übersicht

Um die Entwicklung der einzelnen Phasenübergänge und Anomalien in $U_{1-x}Th_xBe_{13}$ als Funktion der Thoriumkonzentration zu verfolgen, sind Messungen der thermischen Ausdehnung an Proben mit $x=0,03/0,022/0,0185/0,017/0,01$ und $x=0$ (siehe vorheriges Kapitel) durchgeführt worden. Bevor die Messungen an den einzelnen Systemen im Detail vorgestellt werden, gibt Abb. 7.3 einen Überblick über den Verlauf des thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha(T)$ in den einzelnen Systemen sowie ein Vergleich zur jeweiligen spezifischen Wärme $C(T)$. Letztere ist für $x=0/0,01/0,017/0,0185/0,022$ und $0,03$ aus [Kromer 98]/[Bach 97]/[Jin 94]/[Scheidt 98]/[Scheidt 98] und [Bach 97] entnommen. Für das undotierte System ($x=0$) ist die im letzten Kapitel vorgestellte Projektion der Übergangsbreite von $C(T)$ auf $\alpha(T)$ für den Übergang in den supraleitenden Zustand dargestellt (vertikale, gepunktete Linien). Der supraleitende Übergang selbst drückt sich dabei im Ausdehnungsverhalten durch die deutliche negative Diskontinuität bei T_c aus, während es sich bei dem verbreiterten negativen Ausdehnungsbeitrag bei T_L innerhalb der supraleitenden Phase um eine zusätzliche Anomalie handelt. Dies konnte durch eine von $B_{c2}(T)$ abweichende Magnetfeldabhängigkeit $B^*(T)$ dieser Anomalie sowie durch thermodynamische Analysen untermauert werden, siehe vorheriges Kapitel. Mit zunehmender Thoriumkonzentration wird nun diese Anomalie innerhalb des supraleitenden Zustands sichtbar schärfer und nimmt an Größe zu, siehe Abb. 7.3. Jenseits der kritischen Kon-

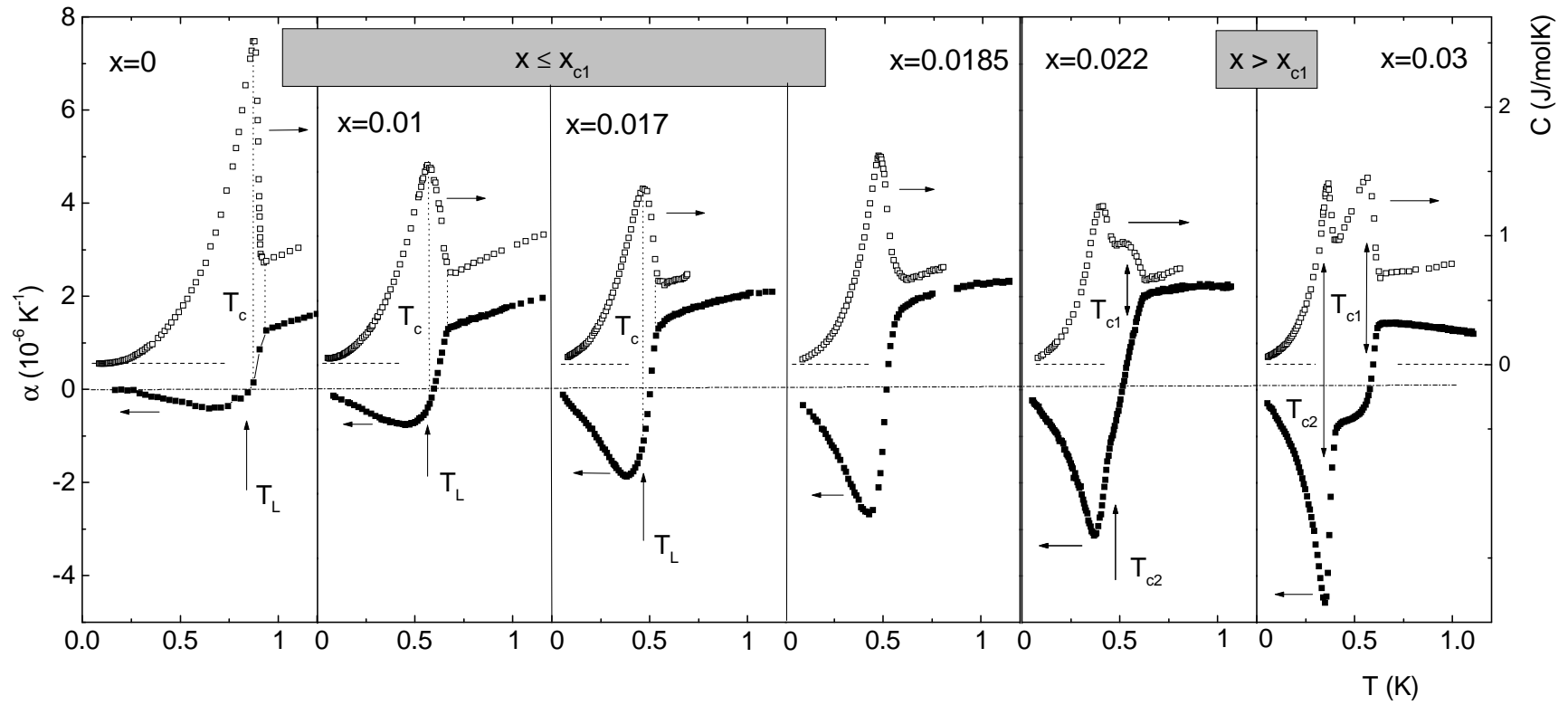


Abbildung 7.3: Thermischer Ausdehnungskoeffizient (linke Skala) und spezifische Wärme (rechte Skala) von $\text{U}_{1-x}\text{Th}_x\text{Be}_{13}$, $x \leq 0,03$. Referenzen für die Daten der spezifischen Wärme: $x=0$ [Kromer 98], $x=0,01$ [Bach 97], $x=0,017$ [Jin 94], $x=0,0185$ und $x=0,022$ [Scheidt 98], $x=0,03$ [Bach 97].

zentration von $x_{c1} \approx 0,019$ trennt sich der Phasenübergang in den supraleitenden Zustand (T_{c1}) von der Tieftemperaturanomalie, die nun für $x=0,022$ und $x=0,03$ die Charakteristika eines Phasenübergangs (T_{c2}) annimmt. Die aus der Konstruktion ideal scharfer Phasenübergänge ermittelten Übergangstemperaturen T_{c1} und T_{c2} stimmen gut mit bereits publizierten Werten überein [Ott 85, Heffner 90, Scheidt 98].

Um den eigenständigen Charakter der Anomalie bei T_L innerhalb des supraleitenden Zustands zu prüfen, werden für die Systeme mit geringem Thoriumgehalt ($x < x_{c1}$) in Analogie zu undotiertem UBe_{13} folgende Analysen vorgenommen:

- Abseparation des Ausdehnungsbeitrags der Anomalie bei T_L vom Phasenübergang bei T_c durch Projektion der Übergangsbreite bei T_c von $C(T)$ auf $\alpha(T)$.
- Betrachtung der kritischen Magnetfelder für die Strukturen bei T_c und T_L
- Bestimmung der hydrostatischen Druckabhängigkeit von T_c unter Berücksichtigung der Diskontinuität im Ausdehnungsverhalten $\Delta\alpha$ wie sie sich aus der beschriebenen Projektion ergibt.

7.4.2 $U_{0.99}Th_{0.01}Be_{13}$

Abb. 7.4 zeigt im unteren Teilbild den Koeffizienten der thermischen Ausdehnung von $U_{0.99}Th_{0.01}Be_{13}$ für $B=0$ (ausgefüllte Quadrate) und $B=4T$ (offene Kreise). Der normalleitende Zustand oberhalb T_c ist wie in undotiertem UBe_{13} durch ein breites Maximum in $\alpha(T)$, hier bei $T_{max}=1,50K$, gekennzeichnet. Dieses findet sich auch in den Daten der spezifischen Wärme (oberes Teilbild) [Bach 97] wieder. Im Ausdehnungsverhalten bleibt die Lage von T_{max} in einem äußeren Magnetfeld nahezu unverändert, so dass $U_{0.99}Th_{0.01}Be_{13}$ in dieser Hinsicht ein ähnliches Verhalten wie der im vorherigen Kapitel beschriebene Einkristall UBe_{13} -TPh248 zeigt. Im Gegensatz zu diesem und auch den anderen Proben des undotierten Systems nimmt jedoch in $U_{0.99}Th_{0.01}Be_{13}$ der Absolutwert des Ausdehnungskoeffizienten am Maximum im Feld leicht zu.

Da spezifische Wärme und thermische Ausdehnung am selben Probenstück gemessen wurden und entsprechend den Erwartungen der Beginn der Sprunganomalie („onset“) bei T_c für beide Messgrößen gut übereinstimmt, kann die Projektion der Übergangsbreite von $C(T)$ auf $\alpha(T)$ durchgeführt werden, siehe vertikale, gepunktete Linien in Abb. 7.4. Aus der Projektion lässt sich die Temperatur des supraleitenden Phasenübergangs zu $T_c=630\pm 7mK$ bestimmen. Ganz ähnlich dem undotierten System bleibt innerhalb des supraleitenden Zustands eine zusätzliche, negative Struktur übrig. Das Inset von Abb. 7.4 zeigt, wie in Anlehnung an die Behandlung eines Phasenübergangs zweiter Ordnung für diese Struktur die charakteristische Temperatur T_L und die Größe der Anomalie $\Delta\alpha^L$ abgeschätzt werden kann. Verfolgt man nun die Entwick-

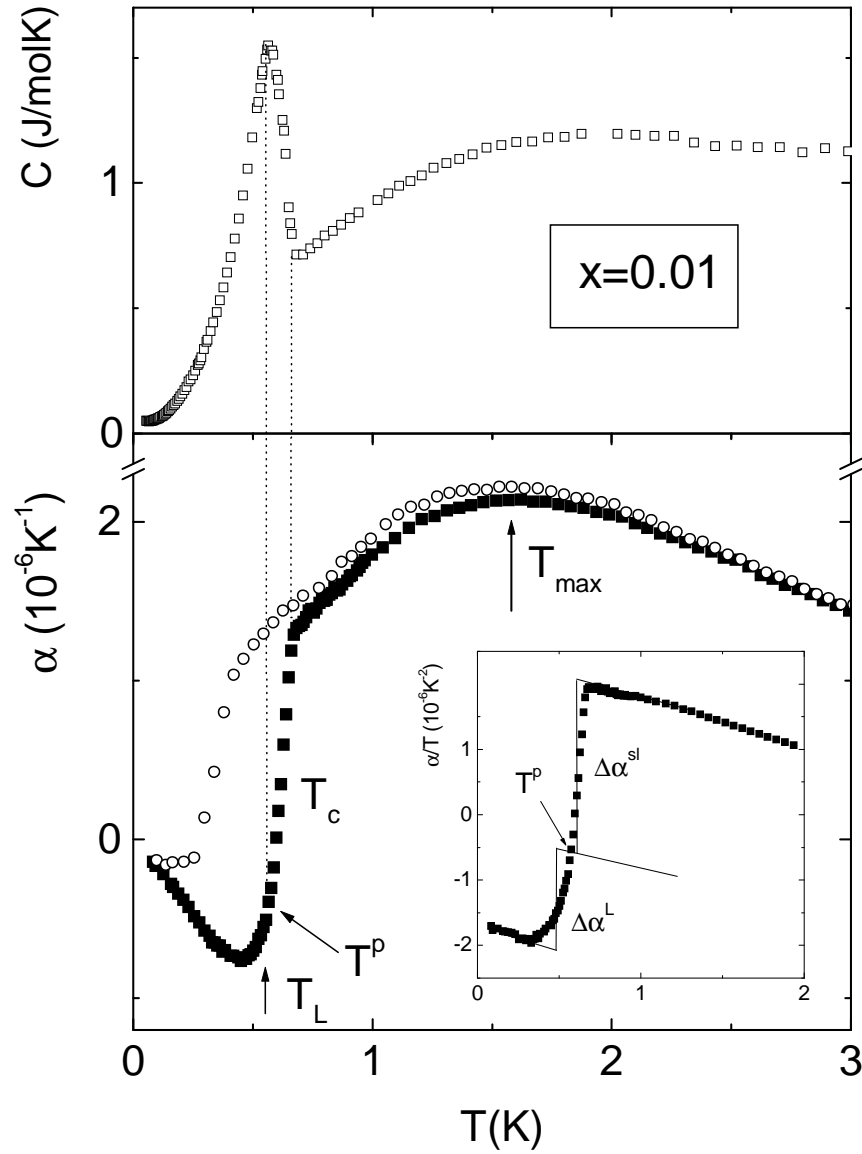


Abbildung 7.4: $\text{U}_{0.99}\text{Th}_{0.01}\text{Be}_{13}$: Projektion der Übergangsbreite des Phasenübergangs bei T_c von der spezifischen Wärme $C(T)$ [Bach 97] auf den Koeffizienten der thermischen Ausdehnung $\alpha(T)$ (ausgefüllte Quadrate: $B=0$, offene Kreise: $B=4\text{T}$). T^p markiert die Tieftemperaturbegrenzung des projizierten Übergangs bei T_c . Das Inset zeigt in einer Auftragung α/T vs T die Konstruktion eines idealisierten Phasenübergangs bei T_c und die Behandlung der Anomalie bei T_L entsprechend eines Phasenübergangs zweiter Ordnung.

lung der Anomalie bei T_L wie auch des Phasenübergangs bei T_c in Abhängigkeit eines äußeren Magnetfelds (siehe Abb. 7.5), so ist das Verhalten weitgehend mit dem des undotierten UBe_{13} identisch. Während T_c im Feld nur vergleichsweise schwach unterdrückt wird, ergibt sich eine stärkere Feldabhängigkeit der Anomalie bei T_L . Diese ist in einem Magnetfeld von $B=3T$ bereits erheblich unterdrückt. Ob das negative Ausdehnungsverhalten bei tiefsten Temperaturen für $B=4T$ noch der Anomalie zuzuschreiben ist, kann nicht eindeutig entschieden werden. Im Unterschied zu UBe_{13} ist bei kleinen Feldern ($B=2T$) die Anomalie bei T_L schon deutlich kleiner als für $B=0$. Möglicherweise skaliert die Robustheit der Anomalie gegenüber kleinen Magnetfeldern, wie sie in UBe_{13} beobachtet wurde, mit der charakteristischen Energie der Anomalie. Diese wäre für $x=0,01$ auf Grund des geringeren T_L bereits reduziert.

Die über die Ehrenfestrelation aus den Diskontinuitäten in der spezifischen Wärme ΔC und des Koeffizienten der thermischen Ausdehnung $\Delta\alpha^{sl}$ ermittelte hydrostatische Druckabhängigkeit von T_c ergibt sich für $U_{0.99}Th_{0.01}Be_{13}$ zu $(\partial T_c/\partial p)_{p \rightarrow 0} = -19 \pm 4$ mK/kbar. Dieser Wert stimmt gut mit dem aus Messungen der Suszeptibilität unter Druck ermittelten Resultat von $(\partial T_c/\partial p)_{\Delta p=2\text{kbar}} = -21 \pm 5$ mK/kbar überein [Lambert 86]. Die Druckabhängigkeit von T_c ergibt sich hier aus der Differenz der Sprungtemperatur in Messungen bei einem Druck von $p=0$ und $p=2\text{kbar}$. Mögliche Abweichungen zu Resultaten aus Anwendung der Ehrenfestrelation können dadurch bedingt sein, dass die Differenz nicht genau den Grenzwert verschwindenden Drucks wiedergibt.

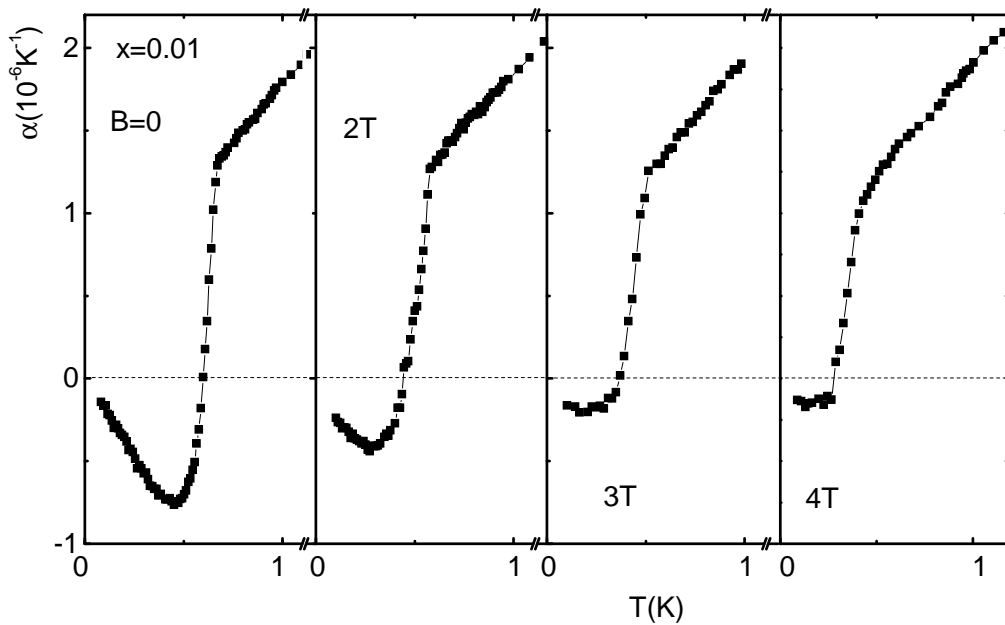


Abbildung 7.5: $U_{0.99}Th_{0.01}Be_{13}$: Tieftempera-turausschnitt des thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei Anlegen eines äußeren Magnetfelds.

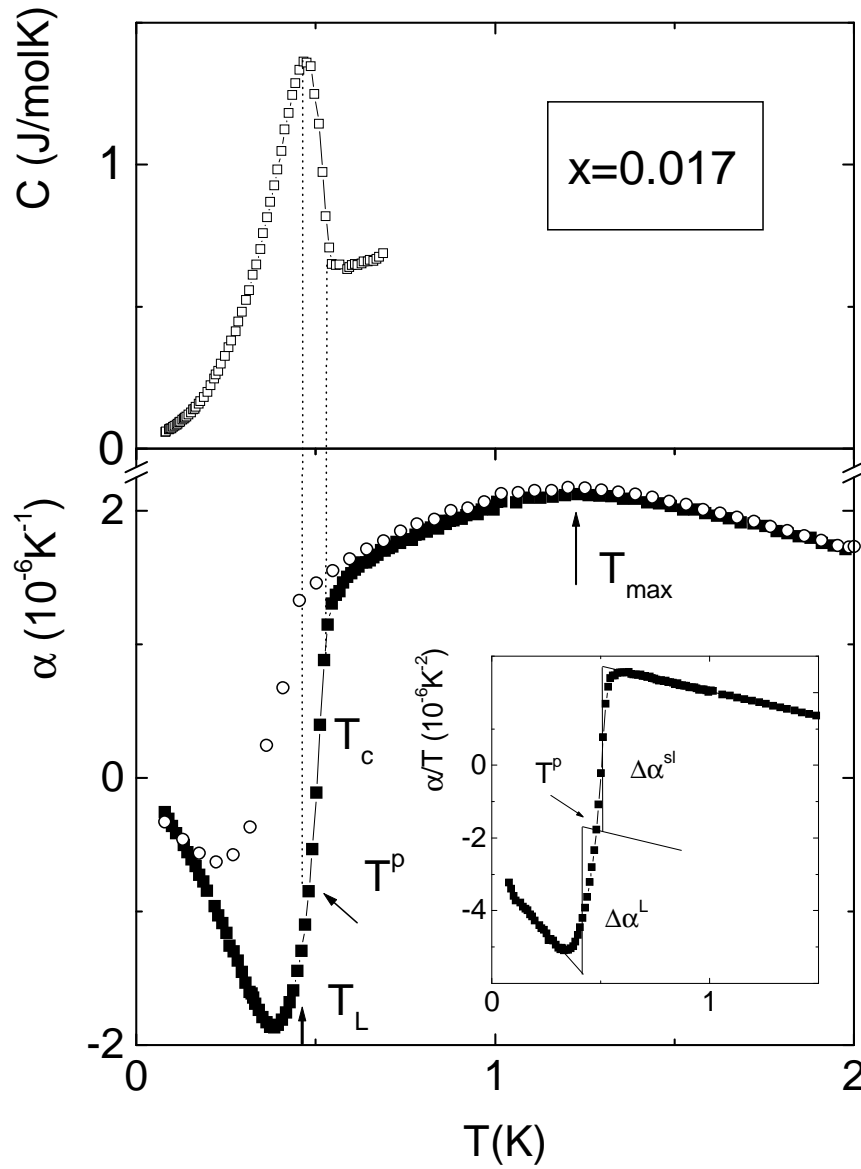


Abbildung 7.6: $\text{U}_{0.983}\text{Th}_{0.017}\text{Be}_{13}$: Projektion der Übergangsbreite des Phasenübergangs bei T_c von $C(T)$ [Jin 94] auf $\alpha(T)$ (ausgefüllte Quadrate: $B=0$, offene Kreise: $B=2\text{T}$). Das Inset zeigt in einer Auftragung α/T vs T die Konstruktion eines idealisierten Phasenübergangs bei T_c sowie die Behandlung der Anomalie bei T_L entsprechend eines Phasenübergangs zweiter Ordnung.

7.4.3 $U_{0.983}Th_{0.017}Be_{13}$

Abb. 7.6 zeigt in der unteren Bildhälfte den Koeffizienten der thermischen Ausdehnung α von $U_{0.983}Th_{0.017}Be_{13}$. Qualitativ und quantitativ setzt sich die Entwicklung der einzelnen Strukturen, so wie es sich bereits bei der Probe mit 1at.% Thorium angedeutet hat, fort. Das Maximum im normalleitenden Zustand liegt bei $T_{\max}=1,22K$ und diese Position bleibt in einem äußeren Magnetfeld von $B=2T$ unverändert. Der Absolutwert $\alpha(T_{\max})$ nimmt jedoch im Feld leicht zu. Da für $U_{0.983}Th_{0.017}Be_{13}$ keine Messung der spezifischen Wärme am selben Probenstück vorliegen, werden hier Literaturwerte [Jin 94] verwendet, die an Proben des selben „batches“ gewonnen wurden. Da, wie Abb. 7.6 zeigt, der „onset“ des Phasenübergangs bei T_c in beiden Messgrößen gut übereinstimmt, kann auch hier die Projektion der Übergangsbreite von $C(T)$ auf $\alpha(T)$ durchgeführt werden, um die Anomalie bei T_L innerhalb des supraleitenden Zustands abzuseparieren. Das Inset von Abb. 7.6 zeigt die Konstruktion zur Bestimmung von T_c , T_L sowie der Diskontinuitäten $\Delta\alpha^{sl}$ und $\Delta\alpha^L$. Die Phasenübergangstemperatur der Supraleitung kann zu $T_c=506\pm5$ mK angegeben werden. Die aus den Sprunganomalien $\Delta\alpha^{sl}$ und

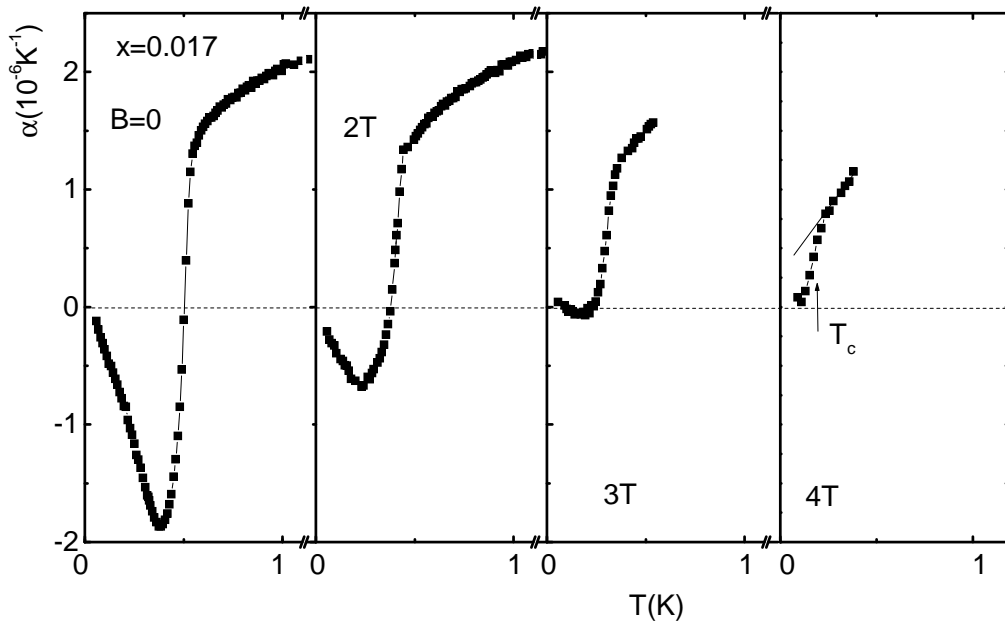


Abbildung 7.7: $U_{0.983}Th_{0.017}Be_{13}$: Entwicklung des Phasenübergangs bei T_c und der Anomalie bei $T_L < T_c$ in einem äußeren Magnetfeld.

ΔC über die Ehrenfestrelation ermittelte hydrostatische Druckabhängigkeit von T_c ergibt sich zu $(\partial T_c / \partial p)_{p \rightarrow 0} = -29 \pm 4$ mK/kbar und stimmt somit sehr gut mit dem entsprechenden Wert von $(\partial T_c / \partial p)_{\Delta p = 2 \text{ kbar}} = -28 \pm 5$ mK/kbar überein, wie er aus [Lambert 86] abgelesen wird. Die in Abb. 7.7 dargestellte Magnetfeldabhängigkeit reiht sich in die bei $x=0$ und $x=0,01$ an-

gedeutete Systematik ein, d.h. die Anomalie bei T_L wird im Feld rasch unterdrückt, während T_c eine deutlich geringere Feldabhängigkeit aufweist.

7.4.4 $U_{0.9815}Th_{0.0185}Be_{13}$

In Abb.7.8 sind Ergebnisse der Messungen von spezifischer Wärme [Scheidt 98], thermischem Ausdehnungskoeffizienten und der Suszeptibilität [Hinze 99] an $U_{0.9815}Th_{0.0185}Be_{13}$ dargestellt. Die Suszeptibilitätsmessungen dienen dabei als zusätzlicher Indikator für den Übergang in den supraleitenden Zustand. Im Ausdehnungsverhalten zeigt sich weitgehend eine Fortsetzung der tendenziellen Entwicklung von kleineren Thoriumkonzentrationen her, d.h.: Der normalleitende Zustand ist durch eine breite Maximumstruktur mit $T_{max}=1,15K$ geprägt, aus dieser heraus entwickelt sich die Supraleitung, und der Tieftemperaturbereich innerhalb des supraleitenden Zustands ist durch eine nun bereits recht scharfe, negative Ausdehnungsanomalie bestimmt. Auch die Magnetfeldabhängigkeit der einzelnen Strukturen, siehe Abb.7.9, gleicht dem Verhalten in Proben mit niedrigerem Thoriumgehalt, vgl. Abb.7.7.

In einigen wichtigen Aspekten weist $U_{0.9815}Th_{0.0185}Be_{13}$ aber Besonderheiten auf:

- Während zwischen $x=0$ und $x=0,017$ die Diskontinuität am Phasenübergang in der spezifischen Wärme ΔC sukzessive abgenommen hat, ist diese für $x=0,0185$ gegenüber der Probe mit $x=0,017$ wieder deutlich erhöht [Scheidt 98], vgl. Abb. 7.3.
- Die Übergangsbreite in der spezifischen Wärme und der magnetischen Suszeptibilität³ hat gegenüber den Werten bei $U_{0.983}Th_{0.017}Be_{13}$ zugenommen. Eine entsprechende Verbreiterung des Phasenübergangs ist jedoch im Verlauf des Ausdehnungskoeffizienten nicht offensichtlich.
- In $\alpha(T)$ und $\chi(T)$ liegt für $U_{0.9815}Th_{0.0185}Be_{13}$ der „onset“ von T_c bei höheren Temperaturen als für $U_{0.983}Th_{0.017}Be_{13}$, siehe Abb. 7.8. Nimmt man dies als Hinweis auf ein höheres thermodynamisches T_c , so spräche dies nach Abb. 7.1 dafür, dass $U_{0.9815}Th_{0.0185}Be_{13}$ bereits jenseits der kritischen Konzentration x_{c1} , also im Doppelphasenübergangsbereich, liegt und somit $x_{c1} < 0,0185$ wäre. Eine entsprechende Signatur von zwei getrennten Phasenübergängen ist jedoch in keiner Messgröße aufzulösen.

Eine Projektion der Übergangsbreite von $C(T)$ auf $\alpha(T)$ zum Zweck der Separation der verschiedenen Beiträge erscheint in $U_{0.9815}Th_{0.0185}Be_{13}$ nicht möglich. Wie Abb. 7.1 zeigt, befindet sich $U_{0.9815}Th_{0.0185}Be_{13}$ sehr nahe an der kritischen Konzentration x_{c1} . Wenn, wie Abb. 7.3 nahelegt, die negative Anomalie bei T_L ($x < x_{c1}$) wirklich mit T_{c2} ($x > x_{c1}$) zusammenhängt, dann läuft im T - x -Diagramm $T_L(x)$ in den gleichen kritischen Punkt bei x_{c1} wie $T_c(x)$, $T_{c1}(x)$

³Die Messung der AC-Suszeptibilität ist bei einer Frequenz von $\omega=117Hz$ und einer Magnetfeldamplitude von $\Delta B=13\mu T$ durchgeführt worden.

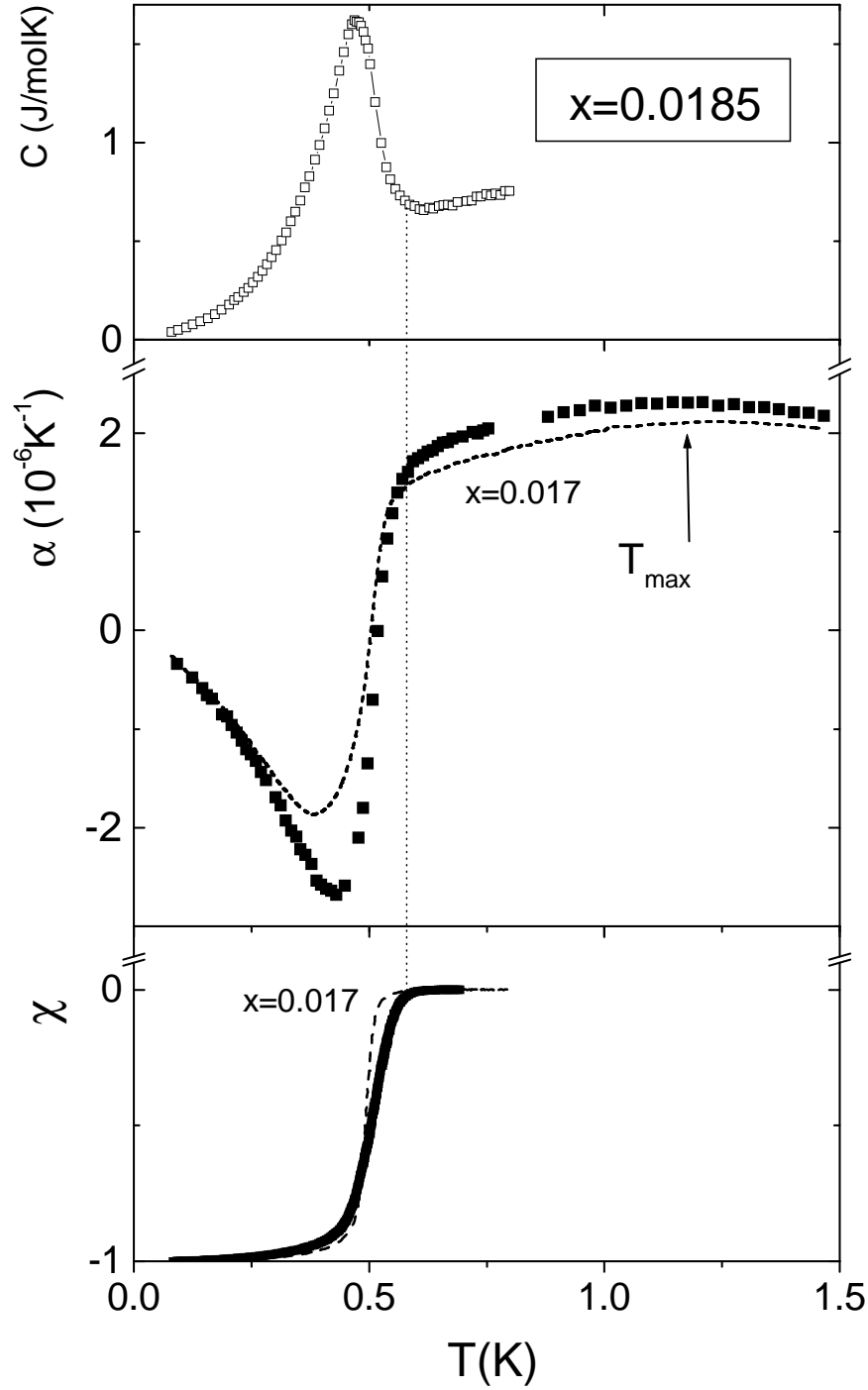


Abbildung 7.8: Spezifische Wärme [Scheidt 98], thermischer Ausdehnungskoeffizient und AC-Suszeptibilität [Hinze 99] von $U_{0.9815}Th_{0.0185}Be_{13}$ (Symbole). Zum Vergleich sind die Resultate für $U_{0.983}Th_{0.017}Be_{13}$ als gestrichelte Linien ebenfalls eingetragen.

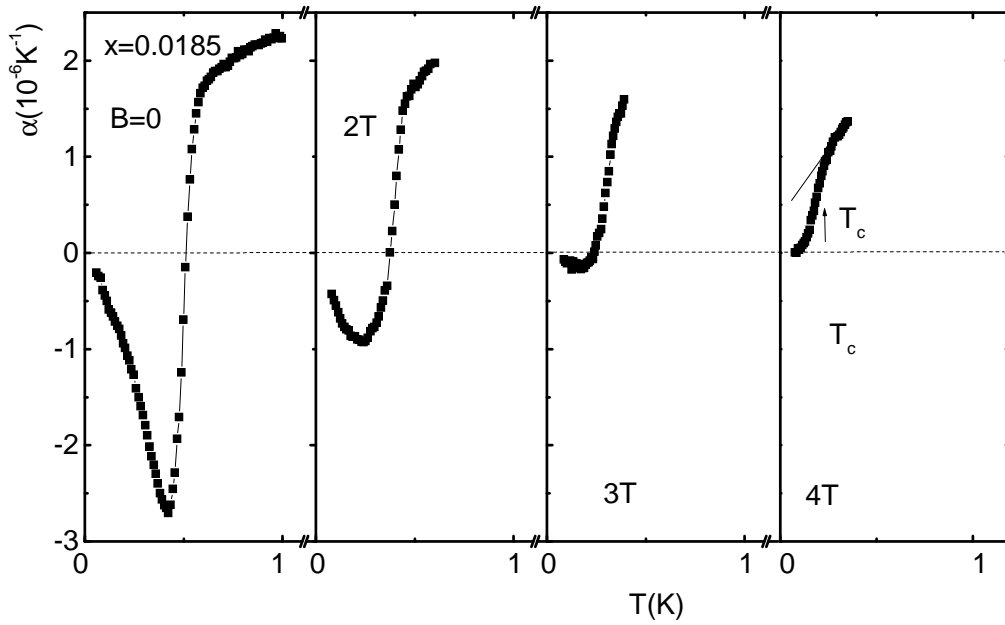


Abbildung 7.9: $\text{U}_{0.9815}\text{Th}_{0.0185}\text{Be}_{13}$: Entwicklung des Phasenübergangs in den supraleitenden Zustand bei T_c sowie der Anomalie bei $T_L < T_c$ in Abhängigkeit eines äußeren Magnetfelds.

und $T_{c2}(x)$. Durch die Entartung der charakteristischen Temperaturen ist deshalb nahe bei x_{c1} eine Separation von T_c und T_L für $\text{U}_{0.9815}\text{Th}_{0.0185}\text{Be}_{13}$ nicht mehr möglich.

Insgesamt lässt sich sagen, dass es für $\text{U}_{0.9815}\text{Th}_{0.0185}\text{Be}_{13}$ schwierig ist, Effekte, die mit der kontinuierliche Entwicklung der Phasenübergänge und Anomalien als Funktion von x zusammenhängen, von solchen spezifischen Effekten zu trennen, die auf der unmittelbaren Nähe zur kritischen Konzentration x_{c1} beruhen.

7.4.5 $\text{U}_{0.978}\text{Th}_{0.022}\text{Be}_{13}$

Mit $\text{U}_{0.978}\text{Th}_{0.022}\text{Be}_{13}$ wird nun die erste Probe untersucht, die sich im Konzentrationsbereich $0,019 < x < 0,0455$ befindet, für den innerhalb der supraleitenden Phase ($T < T_{c1}$) ein zweiter Phasenübergang bei T_{c2} beobachtet wird, vgl. Abb. 7.1.

Der normalleitende Bereich von $\text{U}_{0.978}\text{Th}_{0.022}\text{Be}_{13}$ oberhalb von T_{c1} ist wie in den Systemen mit verschwindender oder kleiner Thoriumkonzentration durch einen positiven, über ein Maximum laufenden Ausdehnungskoeffizienten α gekennzeichnet, $T_{\text{max}}=0,99$ K. Wie in Abb. 7.10a gezeigt, ist die Lage des Maximums in einem äußeren Magnetfeld von $B=2\text{T}$ (durchgezogene Linie) gegenüber dem Verlauf bei $B=0$ nahezu unverändert, während der Absolutwert leicht größer wird. Im Tieftemperaturbereich lassen sich zwei Anomalien auflösen, die den beiden Pha-

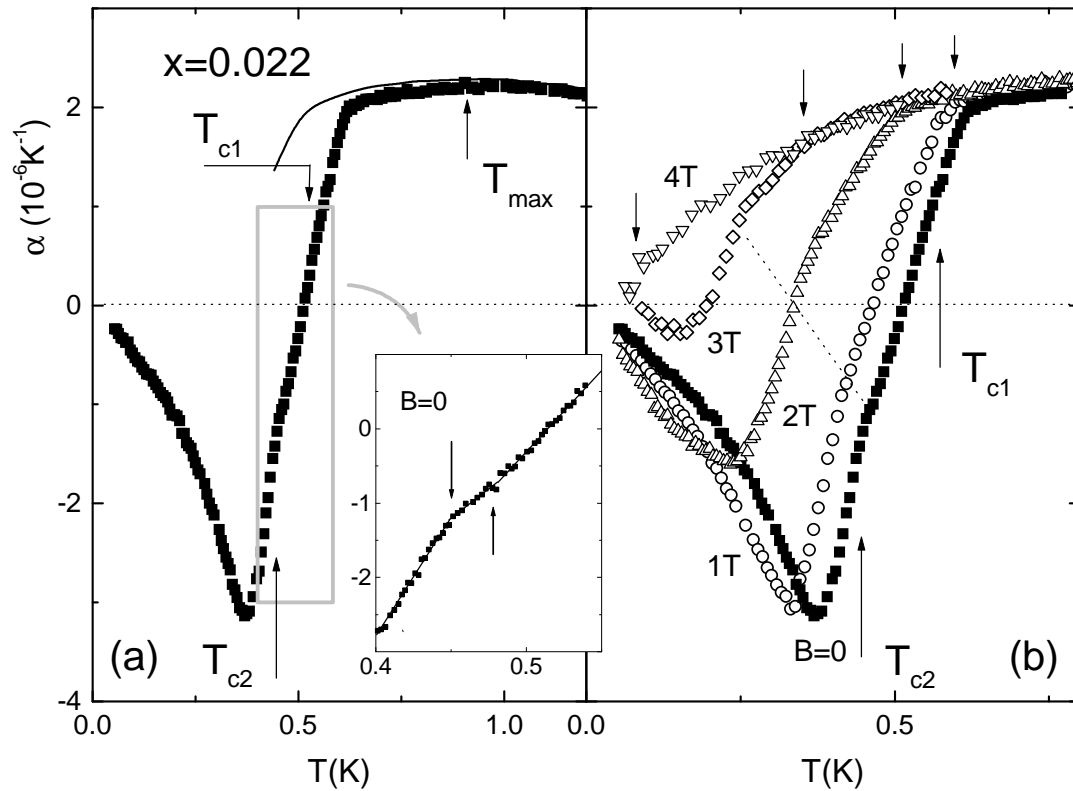
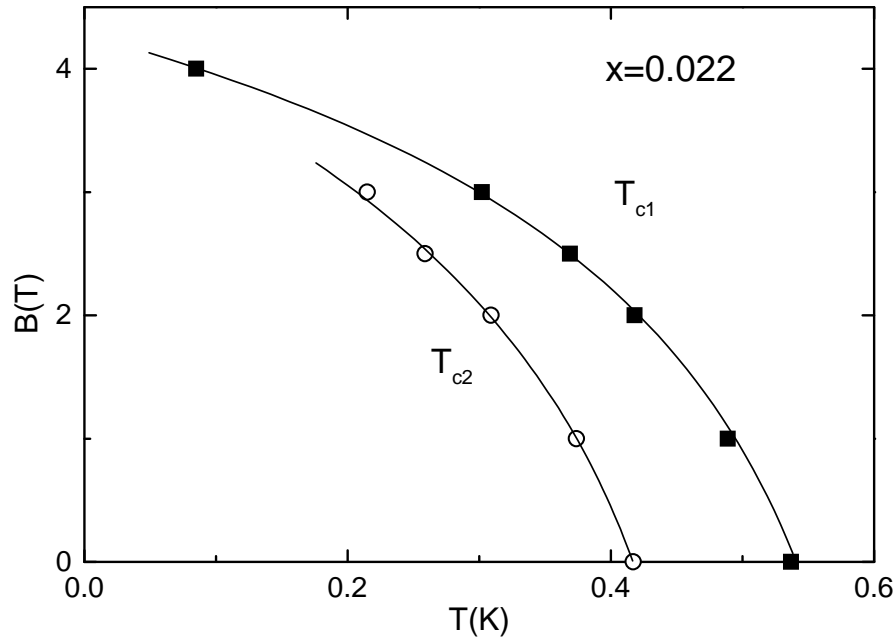


Abbildung 7.10: Koeffizient der thermischen Ausdehnung von $U_{0.978}Th_{0.022}Be_{13}$ für (a) $B=0$ (ausgefüllte Quadrate) und $B=2T$ (durchgezogene Linie) über einen ausgedehnten Temperaturbereich und (b) in äußeren Magnetfeldern bis $B=4T$. Die Pfeile (\downarrow) markieren den „onset“ von T_{c1} für die einzelnen Kurven im Magnetfeld. Im Inset ist der Bereich zwischen den Phasenübergängen bei T_{c1} und T_{c2} für $B=0$ abgebildet. Das kleine, von den Pfeilen eingerahmte Plateau zeigt, dass beide Phasenübergänge bereits vollständig getrennt sind.

senübergängen bei T_{c1} und T_{c2} zugeordnet werden können. Eine genaue Analyse (siehe Inset von Abb. 7.10) zeigt, dass die Phasenübergangsanomalien getrennt auflösbar sind, was durch die Existenz des schwachen Plateaus zwischen beiden Phasenübergangsstrukturen angezeigt wird. Die Lage der Phasenübergänge kann zu $T_{c1}=545\pm 40\text{mK}$ und $T_{c2}=408\pm 7\text{mK}$ bestimmt werden, wobei der Übergang bei T_{c1} signifikant verbreitert ist. Im äußeren Magnetfeld verschieben T_{c1} und T_{c2} zu tieferen Temperaturen und nähern sich aneinander an, siehe Abb. 7.10b. Die Phasenübergangsstrukturen können dann nicht mehr vollständig getrennt werden. Der „onset“ des Phasenübergangs bei T_{c2} äußert sich jedoch in einer deutlichen Steigungsänderung des Ausdehnungskoeffizienten. Die charakteristischen Strukturen der beiden Phasenübergänge bei T_{c1} und T_{c2} entwickeln sich kontinuierlich und können so als Funktion des Feldes gut verfolgt werden. Das so gewonnene B - T -Phasendiagramm, siehe Abb. 7.11, zeigt deutlich, dass der Phasenübergang bei T_{c2} stets innerhalb der supraleitenden Phase ($T < T_{c1}$) stattfindet. Beide kritische Feldkurven scheinen für $T \rightarrow 0$ auf ein gemeinsames kritisches Feld $B_{\text{crit}} \approx 4,2T$

Abbildung 7.11: B - T -Phasendiagramm von $U_{0.978}Th_{0.022}Be_{13}$.

zuzulaufen. Ein bereits bei endlichen Temperaturen auftretendes Kreuzen beider Kurven kann daher ausgeschlossen werden. Dieses letzte Resultat steht im Widerspruch zu dem von Jin et al. vorgeschlagenen Phasendiagramm [Jin 96], das ein Kreuzen beider kritischer Feldkurven bei $(B=2T, T=350\text{mK})$ nahegelegt.

Die Druckabhängigkeiten der kritischen Temperaturen können mit Hilfe der Diskontinuitäten in der spezifischen Wärme [Scheidt 98] aus der Ehrenfestrelation berechnet werden und sind in Tab. 7.1 eingetragen. Der stark erhöhte Wert der Druckabhängigkeit von T_{c1} ist in guter Übereinstimmung mit dem aus [Lambert 86] ablesbaren Resultat. Die Entwicklung der Druckabhängigkeiten als Funktion von x sowie ein Vergleich zu Literaturwerten sind detailliert in einem eigenen Abschnitt weiter unten behandelt.

7.4.6 $U_{0.97}Th_{0.03}Be_{13}$

Nach Abb. 7.1 ist $U_{0.97}Th_{0.03}Be_{13}$ unter den vorliegenden Proben das System mit dem deutlichsten Unterschied in den Übergangstemperaturen T_{c1} und T_{c2} . Wie Abb. 7.12 zeigt, entwickelt sich in $U_{0.97}Th_{0.03}Be_{13}$ der supraleitende Zustand wie in den Systemen mit geringerer Thoriumkonzentration aus einem positiven Ausdehnungsverhalten heraus. Allerdings geht bei $B=0$ dem Übergang kein Maximum in $\alpha(T)$ voraus. In einem äußeren Magnetfeld nimmt einerseits der Absolutwert der Ausdehnung im normalleitenden Bereich leicht zu und andererseits wird durch die Unterdrückung der Supraleitung ein Maximum in $\alpha(T)$ bei $T_{\text{max}}=610\text{mK}$ sichtbar.

Geht man wie in den Systemen niedriger Thoriumkonzentration davon aus, dass die Position des Maximums bei kleinen Feldern nahezu unverändert ist, so folgt, dass in $U_{0.97}Th_{0.03}Be_{13}$ für verschwindende Magnetfelder T_{\max} und T_{c1} nahezu entartet sind.

Die beiden in $U_{0.97}Th_{0.03}Be_{13}$ auftretenden Phasenübergänge sind als deutlich getrennte Strukturen erkennbar. Für $B=0$ ergeben sich die Übergangstemperaturen zu $T_{c1}=610\pm 8\text{mK}$ und $T_{c2}=376\pm 5\text{mK}$. Das Ausdehnungsverhalten innerhalb der Phase $T_{c1} > T > T_{c2}$, d.h. im Bereich (B) entsprechend Abb. 7.1, ist durch einen konstanten, leicht negativen Wert von α (Plateau) gekennzeichnet. Die Diskontinuität der thermischen Ausdehnung bei T_{c2} ist geringer als in einer Probe mit $x=0,0331$ [Ott 86], aber mit $\Delta\alpha^{c2} = -4,9\pm 0,2\cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$ dennoch stark ausgeprägt. Mit wachsendem Magnetfeld wird das Plateau zwischen den Phasenübergängen weniger

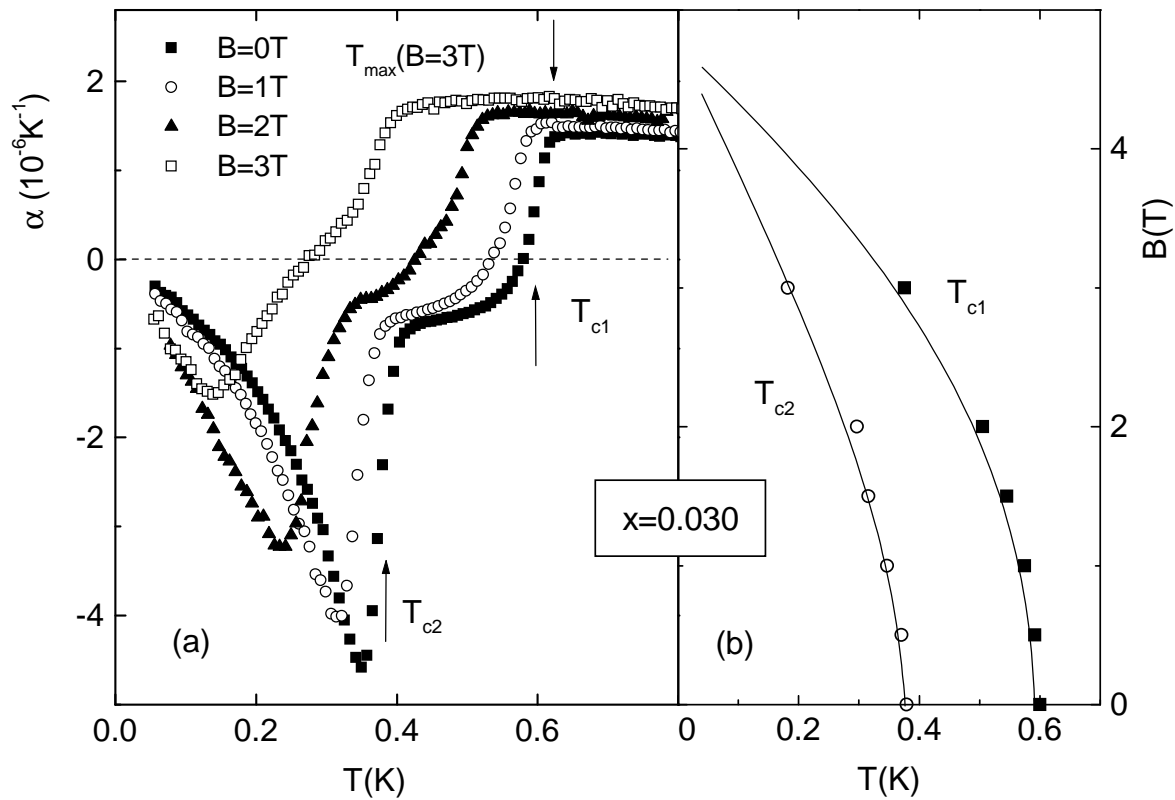


Abbildung 7.12: Koeffizient der thermischen Ausdehnung α für $B \geq 0$ (a) und das B - T -Phasendiagramm (b) von $U_{0.97}Th_{0.03}Be_{13}$.

deutlich und die Übergänge verlieren zunehmend an Schärfe. Ebenso nimmt der Absolutwert der Größe beider Diskontinuitäten $\Delta\alpha^{c1}$ und $\Delta\alpha^{c2}$ im Feld stetig ab. Beide Phasenübergänge schieben im Feld zu tieferen Temperaturen, bleiben aber trotz Verbreiterung der Strukturen als getrennte Phasenübergangsanomalien auflösbar. Das so gewonnene B - T -Phasendiagramm zeigt Abb. 7.12b. Der Verlauf der beiden kritischen Feldkurven stimmt mit Ergebnissen aus

der Literatur [Jin 96] gut überein und legt ein Zusammenlaufen beider Phasenübergänge für $T \rightarrow 0$ nahe.

Die in Kombination mit den Daten der spezifischen Wärme [Bach 97] ermittelten Druckabhängigkeiten der kritischen Temperaturen sind ebenfalls in Tab. 7.1 eingetragen.

7.4.7 Zusammenfassung der Ergebnisse für $x \leq 0,03$

Messungen des thermischen Ausdehnungskoeffizienten α ergeben für alle untersuchten Proben mit $x \leq 0,03$ im normalleitenden Zustand oberhalb des Übergangs in die Supraleitung ein positives Ausdehnungsverhalten. Bis auf die Probe mit $x=0,03$ verläuft der Ausdehnungskoeffizient bereits bei verschwindendem Magnetfeld über ein Maximum. Für $\text{U}_{0,97}\text{Th}_{0,03}\text{Be}_{13}$ fällt die Position des Maximums mit der von T_{c1} zusammen.

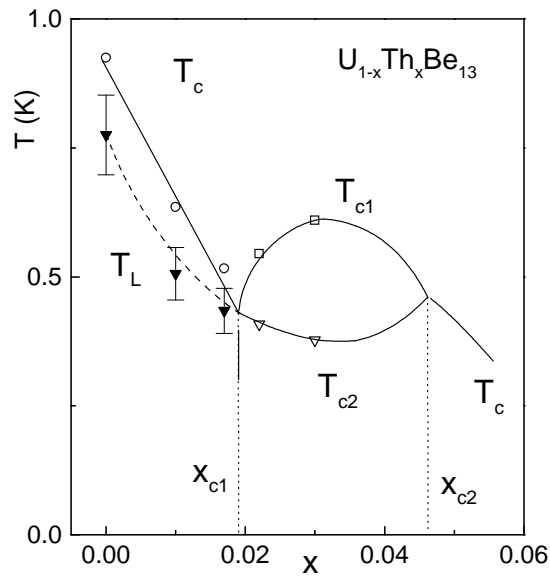


Abbildung 7.13: T - x -Diagramm von $\text{U}_{1-x}\text{Th}_x\text{Be}_{13}$. Offene Symbole: Phasenübergänge, ausgefüllte Symbole: Anomalien

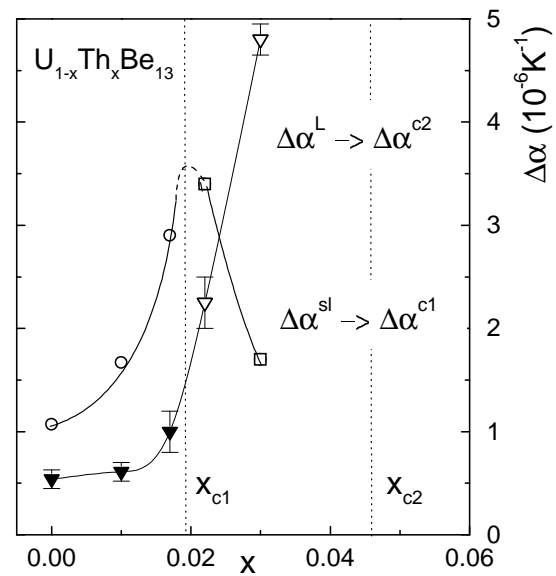


Abbildung 7.14: Diskontinuitäten im thermischen Ausdehnungskoeffizient $\Delta\alpha$ von $\text{U}_{1-x}\text{Th}_x\text{Be}_{13}$ bei T_c , T_L , T_{c1} und T_{c2} .

Im vorherigen Kapitel konnte gezeigt werden, dass in undotiertem UBe_{13} innerhalb der supraleitenden Phase eine zusätzliche Anomalie existiert, die sich im Ausdehnungskoeffizienten durch einen negativen Beitrag äußert. Die Übersicht in Abb. 7.3 zeigt, wie diese Anomalie mit steigender Thoriumkonzentration kontinuierlich größer und schärfer wird. Darüber hinaus konnte entsprechend der Analyse in undotiertem UBe_{13} diese Anomalie als zusätzlicher Ausdehnungsbeitrag in $\text{U}_{1-x}\text{Th}_x\text{Be}_{13}$ mit $x=0,01/0,017$ und $0,0185$ identifiziert werden. Im Einzelnen ergibt sich dies aus folgenden Punkten:

- Die Berücksichtigung einer zusätzlichen Anomalie bei T_L erlaubt eine übereinstimmen-

de Bestimmung von T_c aus Daten der thermischen Ausdehnung und der spezifischen Wärme.

- Im äußeren Magnetfeld wird T_c nur leicht zu tiefen Temperaturen verschoben, während der negative Ausdehnungsbeitrag bei T_L rasch unterdrückt wird.
- Die Bestimmung der Diskontinuität $\Delta\alpha^{sl}$ durch die Projektion der Sprungbreite bei T_c von $C(T)$ auf $\alpha(T)$ liefert über die Ehrenfestrelation eine hydrostatische Druckabhängigkeit von T_c , die mit den Literaturwerten [Lambert 86] gut übereinstimmt.

	$x \leq x_{c1}$				$x > x_{c1}$		
	$x=0$ (#6)	0,01	0,017	0,0185	0,022	0,03	
T_{max} [K]	2,05	1,50	1,22	1,15	0,99	0,61	T_{max} [K]
T_c [mK]	898 ± 3	630 ± 7	506 ± 5	530 ± 20	545 ± 40	610 ± 8	T_{c1} [mK]
T_L [mK]	775 ± 70	506 ± 50	434 ± 40	-	408 ± 7	376 ± 5	T_{c2} [mK]
$\Delta\alpha^{sl} [\frac{10^{-6}}{K}]$	$-1,08 \pm 0,1$	$-1,67 \pm 0,1$	$-2,8 \pm 0,2$	-	$-3,4 \pm 0,3$	$-1,7 \pm 0,1$	$\Delta\alpha^{c1} [\frac{10^{-6}}{K}]$
$\Delta\alpha^L [\frac{10^{-6}}{K}]$	$-0,54 \pm 0,1$	$-0,61 \pm 0,1$	$-1 \pm 0,2$	-	$-2,25 \pm 0,2$	$-4,9 \pm 0,2$	$\Delta\alpha^{c2} [\frac{10^{-6}}{K}]$
$\frac{dT_c}{dp} [\frac{mK}{kbar}]$	-12 ± 2	-19 ± 4	-29 ± 4	-	-85 ± 10	-26 ± 2	$\frac{dT_{c1}}{dp} [\frac{mK}{kbar}]$
-	-	-	-	-	-42 ± 5	-50 ± 3	$\frac{dT_{c2}}{dp} [\frac{mK}{kbar}]$

Tabelle 7.1: Charakteristische Temperaturen, deren hydrostatische Druckabhängigkeit sowie die Größe der Diskontinuität $\Delta\alpha$ an Phasenübergängen und Anomalien für $U_{1-x}Th_xBe_{13}$ mit $x \leq 0,03$. Fehlerangabe für T_L auf Grund der Verbreiterung der Struktur. Unsicherheit für $T_c(x=0,0185)$, da T_c und T_L im Ausdehnungsverhalten nicht mehr klar separierbar.

Als Funktion der Thoriumkonzentration x nimmt die in undotiertem UBe_{13} ($x=0$) noch relativ kleine, verbreiterte, negative Anomalie innerhalb des supraleitenden Zustands in ihrer Größe und Schärfe zu und geht nahezu kontinuierlich in die Phasenübergangsanomalie bei T_{c2} ($x > x_{c1}$) über, vgl. Abb. 7.3 und die Entwicklung $\Delta\alpha^L \rightarrow \Delta\alpha^{c2}$ in Abb. 7.14. Insbesondere gibt es im Ausdehnungsverhalten zwischen den Proben mit $x=0,0185$ und $x=0,022$, die nahe an der kritischen Konzentration aber auf unterschiedlichen Seiten liegen, nur einen geringen Unterschied, der sich in der Separierbarkeit der beiden Phasenübergänge für $x=0,022$ äußert. Insgesamt legen die Ergebnisse der thermischen Ausdehnung also nahe, dass sich der Phasenübergang bei T_{c2} aus einer bereits in undotiertem UBe_{13} vorhandenen Struktur in kontinuierlicher Weise entwickelt. Auf Grund ihrer Form kann diese Struktur bei T_L jedoch nicht als Phasenübergang eingestuft werden. Das um die Anomalie bei T_L ergänzte T - x -Diagramm

von $U_{1-x}Th_xBe_{13}$ ist in Abb. 7.13 dargestellt und zeigt, dass auch bezüglich der Lage im T - x -Diagramm ein kontinuierlicher Übergang von $T_L(x)$ nach $T_{c2}(x)$ gerechtfertigt erscheint.

7.5 Messergebnisse und Analyse, $x \geq 0,03$

7.5.1 Übersicht

Einer detaillierten Diskussion der Messungen an den einzelnen Proben mit $x > 0,03$ vorausgehend wird anhand der Übersicht in Abb. 7.15 die generelle Entwicklung der einzelnen Phasenübergänge und Anomalien von $x=0,03$ über die zweite kritische Konzentration $x_{c2} \approx 0,0455$ bis zu $x=0,052$ beschrieben. Durch den Vergleich der Ergebnisse der Ausdehnungsmessungen mit denen der spezifischen Wärme ($x=0,03$ [Bach 97], $x=0,038$ [Schreiner 98], $x \geq 0,043$ [Scheidt 98]) und der AC-Suszeptibilität⁴ [Hinze 99] lassen sich die einzelnen Strukturen als Funktion von x verfolgen und zuordnen. Die auf die „shielding“-Eigenschaft des Supraleiters sensitive AC-Suszeptibilität dient hierbei als zusätzlicher Indikator für den Phasenübergang in den supraleitenden Zustand. Im Einzelnen lassen sich folgende Beobachtungen machen:

- Das Ausdehnungsverhalten des normalleitenden Zustands zeigt einen Vorzeichenwechsel im Ausdehnungskoeffizienten von einem positiven ($x \leq 0,03$)⁵ zu einem negativen ($x \geq 0,038$) Wert α_n . Der Betrag $|\alpha_n|$ des negativen Ausdehnungsbeitrags steigt von $x=0,038$ bis 0,0455 leicht an und sättigt für weiter steigende Thoriumkonzentrationen ($x=0,052$). Bemerkenswerterweise kann in der spezifischen Wärme an den gleichen Proben keine signifikante Änderung im Verhalten des normalleitenden Zustands aufgelöst werden.
- Die Diskontinuität bei T_{c1} , dem Phasenübergang in den supraleitenden Zustand, nimmt in beiden thermodynamischen Größen für $x \geq 0,03$ mit zunehmendem x ab. Während für $x=0,038$ die Diskontinuität in der spezifischen Wärme zwar vermindert, aber immer noch deutlich ausgeprägt ist, erscheint diese im Ausdehnungskoeffizienten ($\Delta\alpha^{c1}$) bereits wesentlich stärker reduziert. Für $x=0,043$ sind die Diskontinuitäten in beiden Messgrößen gerade noch auflösbar. In Konsequenz kann in $C(T)$ und $\alpha(T)$ für $x=0,0455$ keine mit T_{c1} zu assoziierende Signatur mehr beobachtet werden, obwohl die Messung der

⁴Frequenz: $\omega=117\text{Hz}$, Amplitude des Magnetfelds $\Delta B=13\mu\text{T}$ ($x=0,03/0,0455/0,052$) bzw. $\Delta B=1,05\mu\text{T}$ ($x=0,043$): Auf Grund der Amplitudenabhängigkeit der Tieftemperaturflanke im Suszeptibilitätssignal wird als Kriterium für das Einsetzen von Supraleitung der Schnittpunkt aus einer Extrapolation des Verlaufs für $T > T_c$ und der Tangente an die Kurve am Punkt größter Steigung gewählt [Gegenwart 2000]. Für $x=0,03$ ist diese Konstruktion in Abb. 7.15 gezeigt.

⁵Das in der Literatur diskutierte System mit $x=0,0331$ zeigt im normalleitenden Zustand ebenfalls einen positiven Ausdehnungskoeffizienten [Ott 86].

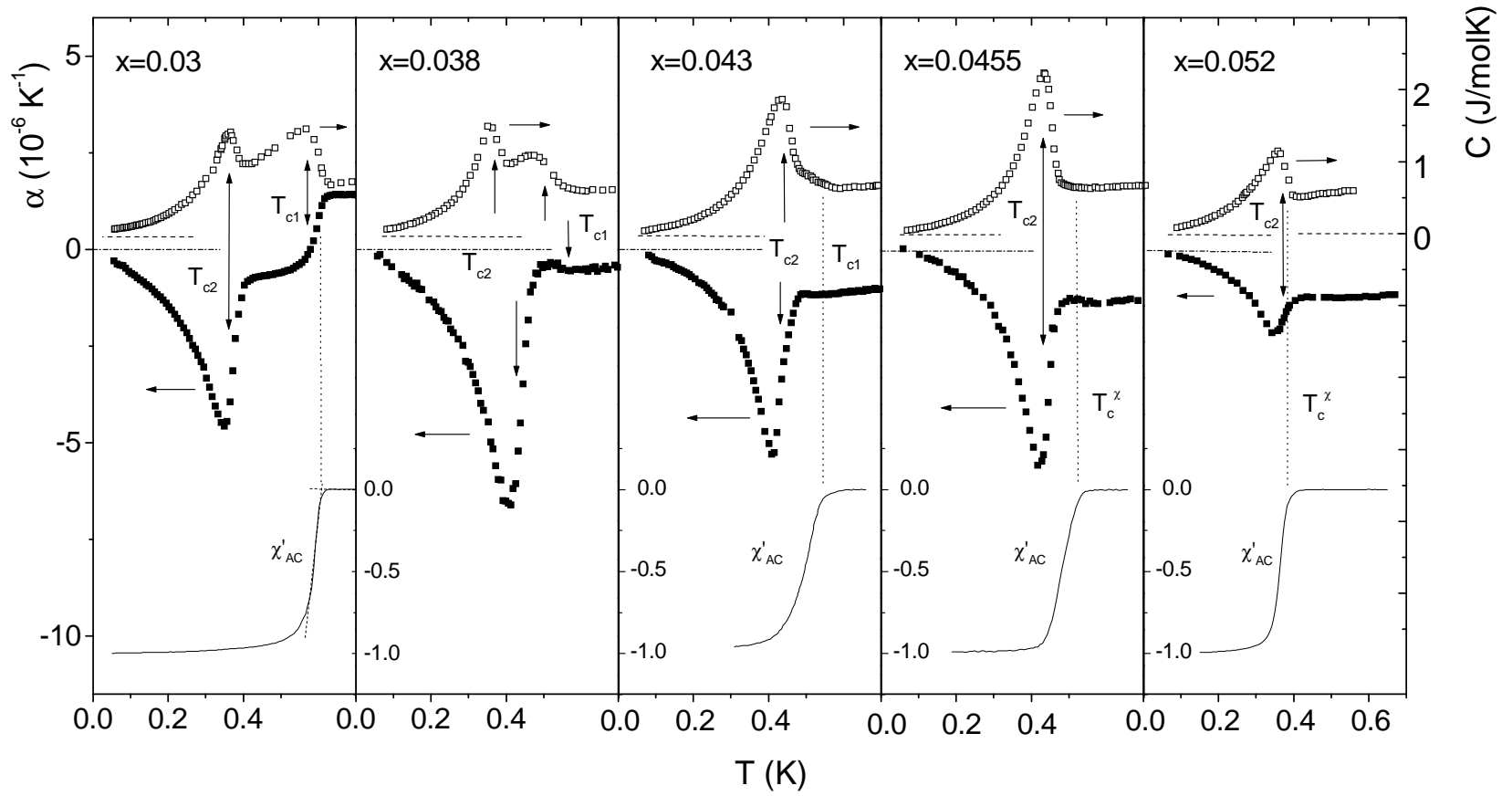


Abbildung 7.15: Thermischer Ausdehnungskoeffizient (linke Skala), spezifische Wärme (rechte Skala, $x=0,03$ [Bach 97], $x=0,038$ [Schreiner 98], $x \geq 0,043$ [Scheidt 98]) und AC-Suszeptibilität [Hinze 99] von $U_{1-x}Th_xBe_{13}$, $x \geq 0,03$.

	x=0,03	0,038	0,038	0,043	0,0455	0,052
		getempert	ungetempert			
T_{c1} [mK]	610±8	580±5	580±10	543±5	-	-
T_{c2} [mK]	376±5	404±5	438±5	437±7	452±7	375±5
T_c^x [mK]	610±2	-	-	535±10	515±15	382±10
$\Delta\alpha^{c1} [\frac{10^{-6}}{K}]$	-1,7±0,1	-0,5±0,1	-	-	-	-
$\Delta\alpha^{c2} [\frac{10^{-6}}{K}]$	-4,9±0,2	-8,0±0,2	-7,8±0,2	-5,6±0,1	-6,4±0,1	-1,5±0,1
$\frac{dT_{c1}}{dp} [\frac{mK}{kbar}]$	-26±2	-10±4	-	-	-	-
$\frac{dT_{c2}}{dp} [\frac{mK}{kbar}]$	-50±3	-124±6	-	-32±2	-30±2	-17±2

Tabelle 7.2: Charakteristische Größen für $U_{1-x}Th_xBe_{13}$ mit $0,03 \leq x \leq 0,052$. Unterschiede in den Ergebnissen für T_{c1} , insbesondere in der Nähe von x_{c2} , zwischen thermischer Ausdehnung und spezifischer Wärme [Scheidt 98] sind durch die Schwierigkeiten der Festlegung eines Kriteriums für die Übergangstemperatur begründet, da die Anomalien sehr klein sind. Ebenso spielen evtl. Probenunterschiede eine Rolle.

Suszeptibilität χ_{AC} klare Hinweise auf die Ausbildung von Supraleitung bei $T_c^x > T_{c2}$ liefert.

- Ausgehend von $x=0,03$ nimmt mit steigendem x die Differenz der Temperaturen T_{c1} und T_{c2} ab. Dies kann aus $C(T)$ und $\alpha(T)$ in gleicher Weise abgeleitet werden. Für $x=0,052$, wo nur ein einziger Phasenübergang gemessen wird, fällt dieser entsprechend den Daten der Suszeptibilität mit dem Einsetzen von Supraleitung zusammen.

Nachfolgend ist eine detaillierte Darstellung der Messungen der thermischen Ausdehnung für $x \geq 0,038$ zusammengestellt.

7.5.2 $U_{0.962}Th_{0.038}Be_{13}$

In Abb.7.16 ist der thermische Ausdehnungskoeffizient α einer getemperten Probe des Systems $U_{0.962}Th_{0.038}Be_{13}$ dargestellt (Symbole). Im Unterschied zu $x=0,03$ ist für $x=0,038$ der Ausdehnungskoeffizient α_n bei tiefen Temperaturen im normalleitenden Bereich für $B=0$ negativ. Neben der großen Phasenübergangs-anomalie bei $T_{c2}=404\pm5mK$ wird eine vergleichsweise nur schwach ausgebildete Struktur bei $T_{c1}=580\pm5mK$ beobachtet. Diese letztere ist im Inset vergrößert dargestellt. Mit wachsendem Magnetfeld nehmen die Diskontinuitäten an beiden Phasenübergängen ab und die Übergänge schieben zu tieferen Temperaturen.

Bemerkenswerterweise ist der negative Ausdehnungsbeitrag α_n im normalleitenden Zustand

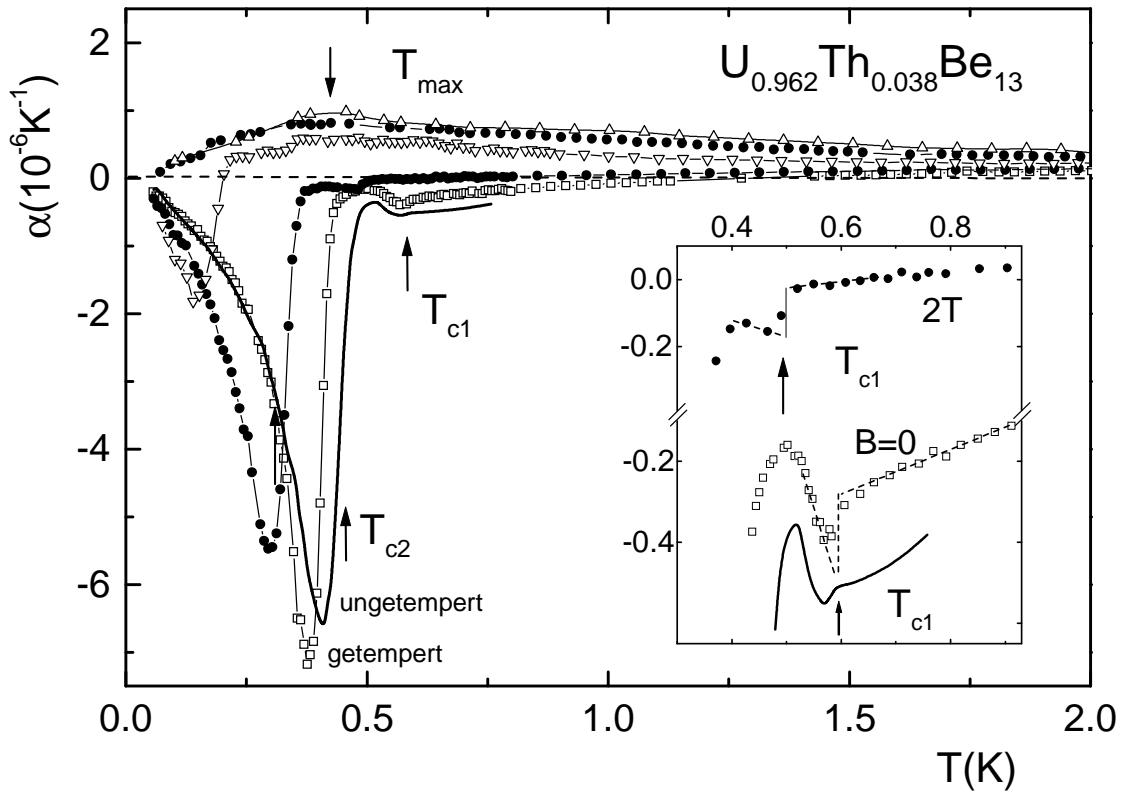


Abbildung 7.16: $U_{0.962}Th_{0.038}Be_{13}$: Thermischer Ausdehnungskoeffizient einer getemperten (Symbole) und einer ungetemperten Probe (breite, durchgezogene Linie). Das getemperte System wurde in Magnetfeldern von $B=0, 2T, 4T, 6T$ und $8T$ gemessen (von unten nach oben). Das Inset zeigt eine Ausschnittvergrößerung des Bereichs um T_{c1} für $B=0$ und $2T$.

stark magnetfeldabhängig. Mit wachsender Feldstärke wird dieser negative Beitrag unterdrückt und es entwickelt sich eine breite positive Ausdehnungsanomalie, die durch ein Maximum in $\alpha(T)$ gekennzeichnet ist. In den höchsten hier zugänglichen Feldern von $B=6T$ und $8T$ sättigt die Entwicklung dieser Struktur: Die Position T_{max} des Maximums ist - wenn überhaupt - nur schwach feldabhängig.

Auf Grund der geschilderten Beobachtungen kann geschlossen werden, dass das Ausdehnungsverhalten des normalleitenden Zustands bei tiefen Temperaturen durch zwei verschiedene Beiträge bestimmt ist:

- ein stark feldabhängiger, negativer Beitrag α_n
- ein für $B \leq 8T$ schwächer feldabhängiger, positiver Beitrag, der zur Ausbildung eines Maximums in $\alpha(T)$ führt.

Die Messung an der ungetemperten Probe (breite, durchgezogene Linie in Abb. 7.16) zeigt für $B=0$ einen qualitativ ähnlichen Verlauf wie die Resultate am getemperten System. Allerdings

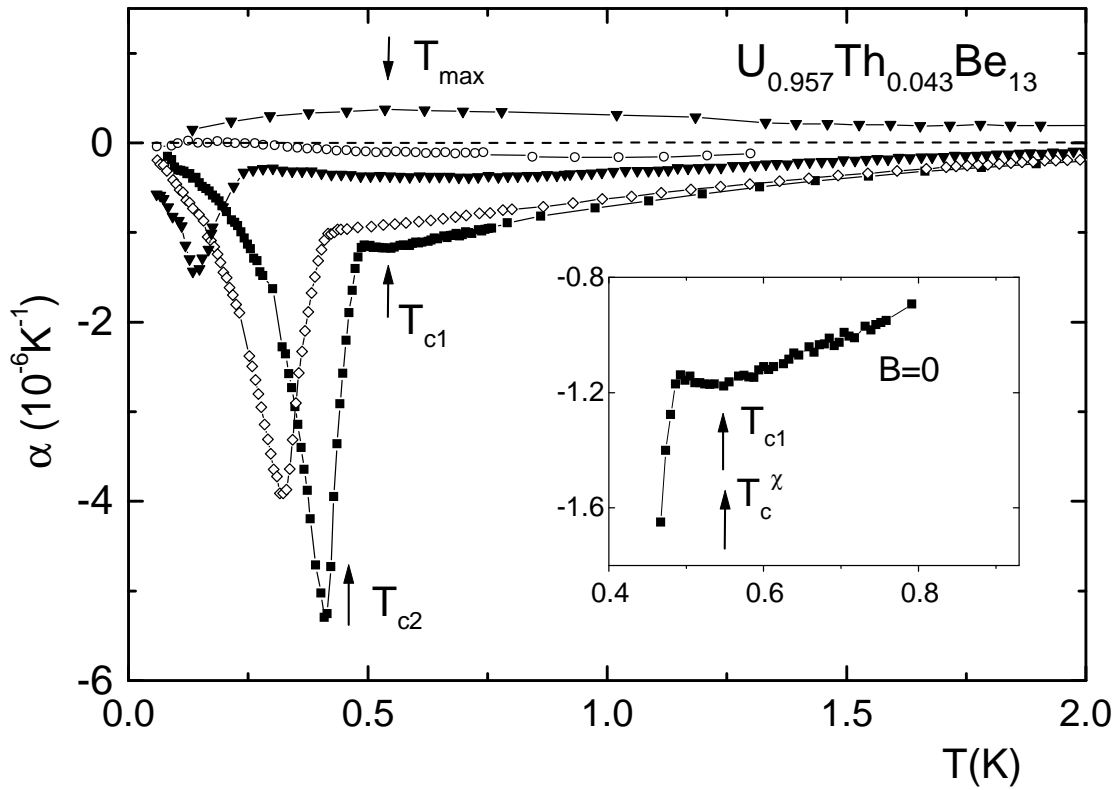


Abbildung 7.17: Thermischer Ausdehnungskoeffizient von $\text{U}_{0.957}\text{Th}_{0.043}\text{Be}_{13}$ für $B=0, 2\text{T}, 4\text{T}, 5\text{T}, 8\text{T}$ (von unten nach oben). Das Inset zeigt für $B=0$ die Steigungsänderung in $\alpha(T)$ bei T_{c1} . T_c^χ markiert die aus Suszeptibilitätsmessungen bestimmte Phasenübergangstemperatur, vgl. Abb. 7.15.

scheint der Temperprozess die verschiedenen Tieftemperatureigenschaften in unterschiedlicher Weise zu beeinflussen. Während in getempertem $\text{U}_{0.962}\text{Th}_{0.038}\text{Be}_{13}$ $|\alpha_n|$ ebenso wie T_{c2} reduziert ist ($T_{c2}=404\pm 5\text{mK}$ im Vergleich zu $T_{c2}=438\pm 5\text{mK}$), ist die Position von T_{c1} durch den Tempervorgang nahezu unbeeinflusst, siehe Inset von Abb. 7.16.

7.5.3 $\text{U}_{0.957}\text{Th}_{0.043}\text{Be}_{13}$

In $\text{U}_{0.957}\text{Th}_{0.043}\text{Be}_{13}$ ist der Koeffizient der thermischen Ausdehnung im normalleitenden Bereich wie für $x=0,038$ negativ, siehe Abb. 7.17. Gegenüber $x=0,038$ ist für $x=0,043$ der Absolutwert $|\alpha_n|$ erhöht, die Phasenübergangs anomalien bei T_{c1} und T_{c2} jedoch reduziert.

Bei T_{c1} kann nur noch eine Steigungsänderung in $\alpha(T)$ aufgelöst werden. Diese Zuordnung wird durch die Messungen der Suszeptibilität gerechtfertigt, da T_c^χ mit T_{c1} zusammenfällt, siehe Inset von Abb. 7.18. Die Lage des Übergangs kann dabei zu $T_{c1}=543\pm 5\text{mK}$ angegeben werden. Eine entsprechende, sehr kleine Signatur wird auch in Messungen der spezifischen Wärme an $\text{U}_{0.957}\text{Th}_{0.043}\text{Be}_{13}$ beobachtet [Scheidt 98]. Für Magnetfelder $B > 1\text{T}$ kann im Ausdehnungsverhalten die Anomalie bei T_{c1} nicht mehr aufgelöst werden.

Ausgehend von $T_{c2}=437\pm 7$ mK wird der Phasenübergang bei T_{c2} mit zunehmendem Magnetfeld zu tieferen Temperaturen verschoben und in der Größe reduziert.

Der negative Ausdehnungsbeitrag α_n wird im Feld zunehmend unterdrückt. Für $B > 5$ T wird in $\alpha(T)$ eine verbreiterte, positive Ausdehnungsanomalie sichtbar, die zur Ausbildung eines Maximums führt. Die Position dieses Maximums ist magnetfeldabhängig und kann für $B=6$ T, 7 T und 8 T direkt aus dem Kurvenverlauf abgelesen werden, siehe Abb. 7.18. Für $B=5$ T weist der ungewöhnliche Verlauf bei tiefsten Temperaturen bereits auf einen Beitrag dieser positiven Anomalie hin. Um die Position des Maximums abzuschätzen, wird vom Kurvenverlauf ein Polynomfit⁶ (unterbrochene Linie in Abb. 7.18), der den negativen Ausdehnungsbeitrag α_n beschreibt, abgezogen und die Lage des Maximums aus dieser Differenz bestimmt. Die so gewonnene Abhängigkeit $T_{\max}(B)$ ist im Inset von Abb. 7.18 dargestellt. Die Extrapolation der Datenpunkte ergibt $T_{\max}(B \rightarrow 0) \approx 0$.

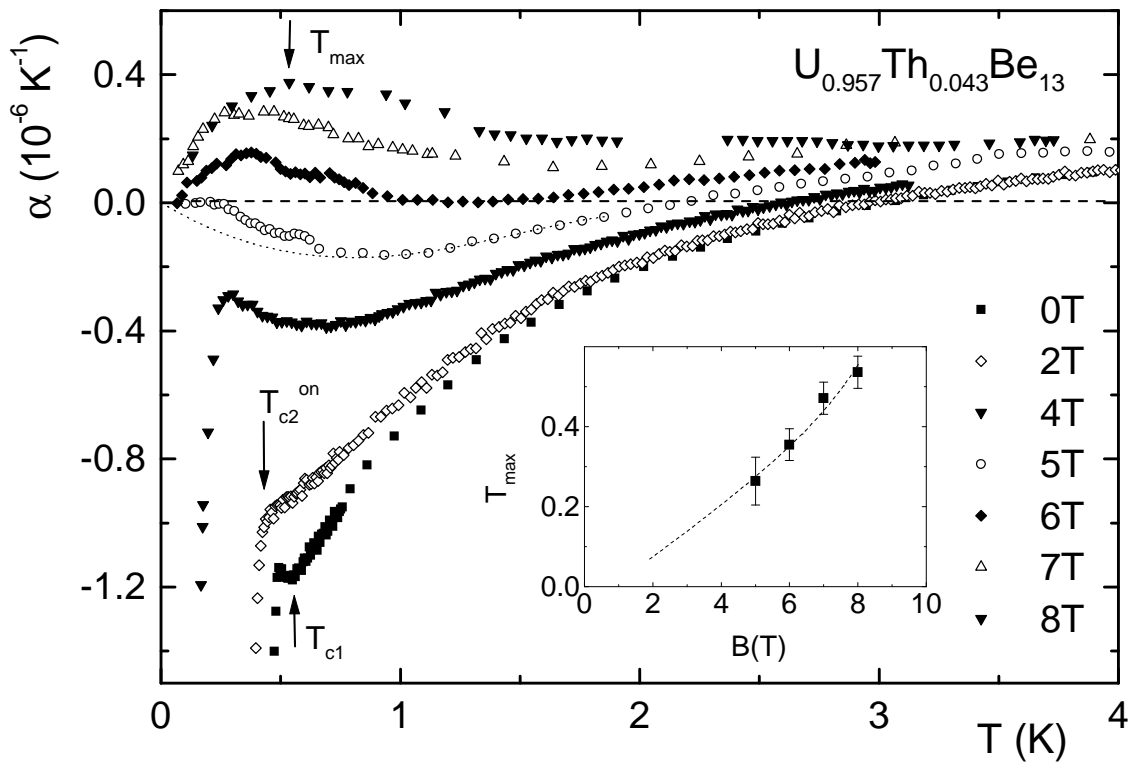
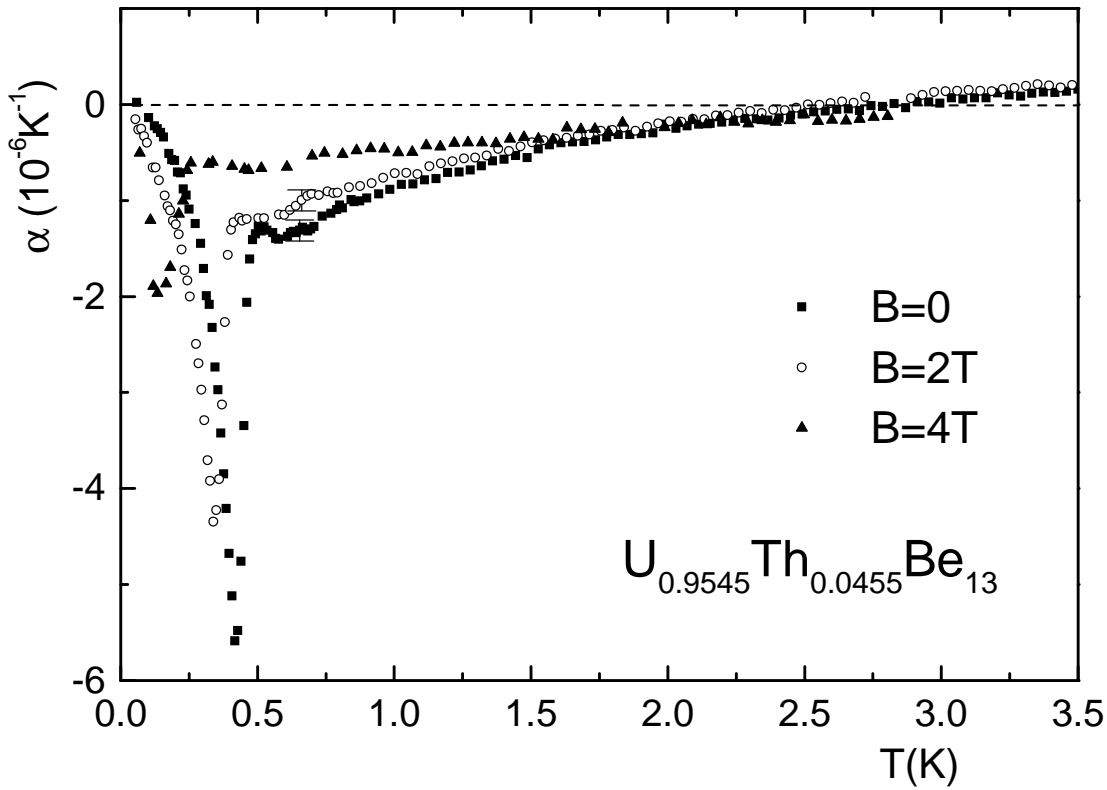


Abbildung 7.18: $U_{0.957}Th_{0.043}Be_{13}$: Entwicklung des normalleitenden Beitrags im Ausdehnungsverhalten als Funktion des Magnetfelds. T_{c2}^{on} markiert den „onset“ des Phasenübergangs bei T_{c2} . Inset: T_{\max} vs B . Die gestrichelte Linie dient als „guide to the eye“.

⁶Die Anpassung wurde im Temperaturintervall $800\text{mK} < T < 2\text{K}$ mit einem Polynom vierten Grades ohne absolutes Glied ($\alpha_{T=0} = 0$) vorgenommen. Trotz unterschiedlicher Kurvenverläufe in Abhängigkeit der gewählten Fitgrenzen, ist die Position des Maximums im Kurvenverlauf der Differenz zwischen Messkurve und Polynomfit weitgehend unbeeinflusst.

Abbildung 7.19: Thermischer Ausdehnungskoeffizient von $\text{U}_{0.9545}\text{Th}_{0.0455}\text{Be}_{13}$.

7.5.4 $\text{U}_{0.9545}\text{Th}_{0.0455}\text{Be}_{13}$ ($\approx x_{c2}$)

Entsprechend dem von Scheidt et al. vorgeschlagenen Kriterium für die Lage von x_{c2} [Scheidt 98], wonach die Position der zweiten kritischen Konzentration durch das Maximum der Diskontinuität in der spezifischen Wärme ΔC gegeben ist, wenn man sich von $x > x_{c2}$ her der kritischen Konzentration nähert, befindet sich $\text{U}_{0.9545}\text{Th}_{0.0455}\text{Be}_{13}$ von allen untersuchten Proben am dichtesten an x_{c2} . Abb. 7.19 und 7.20 zeigen den Koeffizienten der thermischen Ausdehnung $\alpha(T)$ für verschiedene Magnetfelder über einen ausgedehnten Temperaturbereich bzw. im Tieftemperaturausschnitt. In Fortsetzung der Entwicklung von kleineren Thoriumkonzentrationen her hat der Betrag des negativen Ausdehnungsbeitrags $|\alpha_n|$ gegenüber $\text{U}_{0.957}\text{Th}_{0.043}\text{Be}_{13}$ weiter zugenommen. In der thermischen Ausdehnung kann ebenso wie in der spezifischen Wärme nur eine einzige Phasenübergangsanomalie bei $T_{c2} = 452 \pm 7 \text{ mK}$ aufgelöst werden, vgl. Abb. 7.15. Der Übergang in den supraleitenden Zustand bei T_{c1} , wie er in Abb. 7.20 durch $T_c^x(> T_{c2})$ markiert ist, bedingt im Ausdehnungsverhalten keine messbare Signatur. Dies gilt ebenso für die spezifische Wärme. Die deutliche Phasenübergangsanomalie in $\alpha(T)$ kann daher mit dem Phasenübergang bei T_{c2} identifiziert werden. Diese Einschätzung wird unterstützt durch:

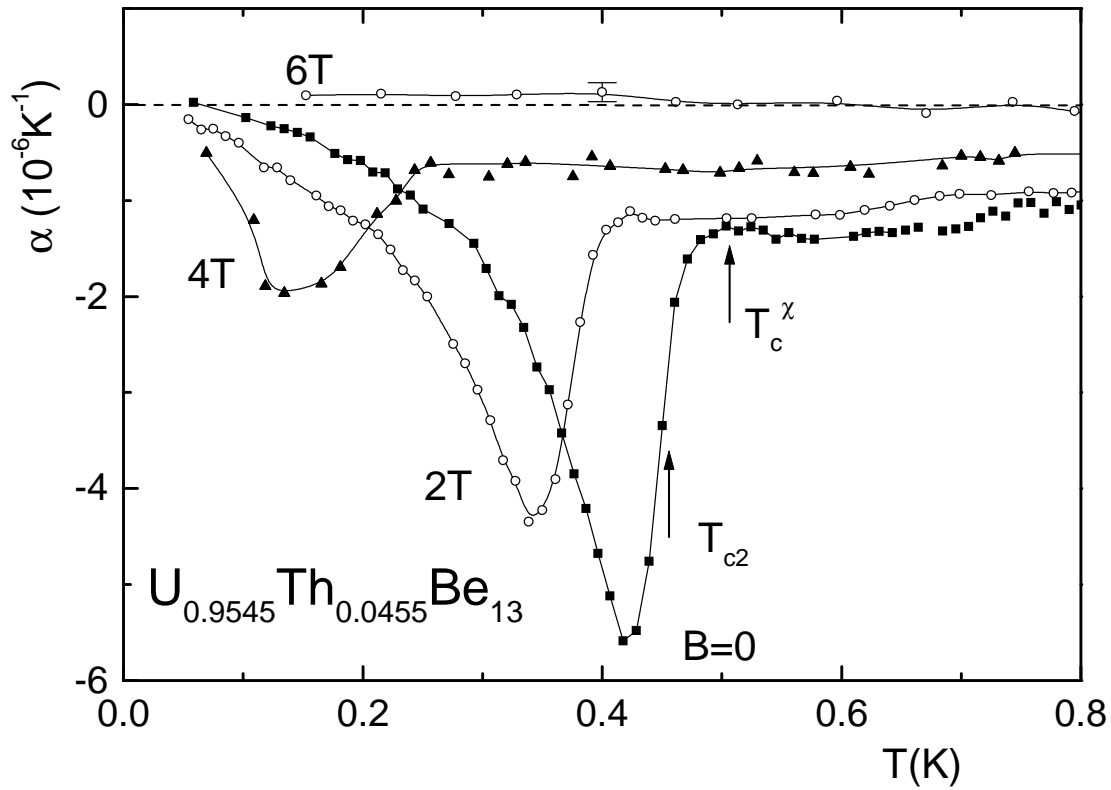


Abbildung 7.20: Tieftempera-turausschnitt des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $U_{0.9545}Th_{0.0455}Be_{13}$. T_c^χ : Phasenübergangstemperatur des supraleitenden Zustands entsprechend der Suszeptibilitätsmessung.

- die in Größe und Form kontinuierliche Weiterentwicklung der Phasenübergangs-anomalie bei T_{c2} von Systemen mit $x < 0,0455$ zu $x=0,0455$,
- die immer geringer werdenden Beiträge des Phasenübergangs bei T_{c1} zur spezifischen Wärme und zur thermischen Ausdehnung bei Annäherung an x_{c2} aus dem Doppelpha-senübergangsbereich. Es erscheint daher unwahrscheinlich, dass der Übergang bei T_{c1} plötzlich erheblich an „Gewicht“ in $C(T)$ und $\alpha(T)$ gewinnt.

Für die Diskontinuität bei T_{c2} ergibt sich $\Delta\alpha^{c2} = -6,4 \pm 0,1 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Dieser gegenüber $U_{0.957}Th_{0.043}Be_{13}$ leicht vergrößerte Wert entspricht dem Verhalten in der spezifischen Wärme bei Annäherung an x_{c2} , d.h. einer Zunahme der Diskontinuität bei T_{c2} , vgl. Abb. 7.15.

Im äußeren Magnetfeld verschiebt die Lage von T_{c2} zu tieferen Temperaturen, $\Delta\alpha^{c2}$ wird reduziert und für $B \geq 5T$ erscheint der Phasenübergang vollständig unterdrückt. Das Ausdehnungsverhalten des normalleitenden Zustands von $U_{0.9545}Th_{0.0455}Be_{13}$ wird im gesamten untersuchten Feldbereich ($B \leq 6T$) nur durch einen negativen, im Magnetfeld abnehmenden Beitrag dominiert. Ein zusätzlicher positiver Beitrag mit einem evtl. auftretenden Maximum

in $\alpha(T)$ kann nicht gefunden werden.

7.5.5 $\text{U}_{0.948}\text{Th}_{0.052}\text{Be}_{13}$ ($> x_{c2}$)

Das Ausdehnungsverhalten von $\text{U}_{0.948}\text{Th}_{0.052}\text{Be}_{13}$, einem System mit $x > x_{c2}$, ist in Abb. 7.21 und 7.22 gezeigt. Der Betrag des negativen Ausdehnungsbeitrags im normalleitenden Bereich $|\alpha_n|$ ist von gleicher Größe wie für $\text{U}_{0.9545}\text{Th}_{0.0455}\text{Be}_{13}$. Im äußeren Magnetfeld wird dieser negative Beitrag zum Ausdehnungskoeffizienten unterdrückt, bleibt aber bis zum höchsten angelegten Feld von $B=8\text{T}$ noch sichtbar. Ein positiver Beitrag bzw. ein Maximum in $\alpha(T)$ kann bis zu $B=8\text{T}$ nicht gefunden werden.

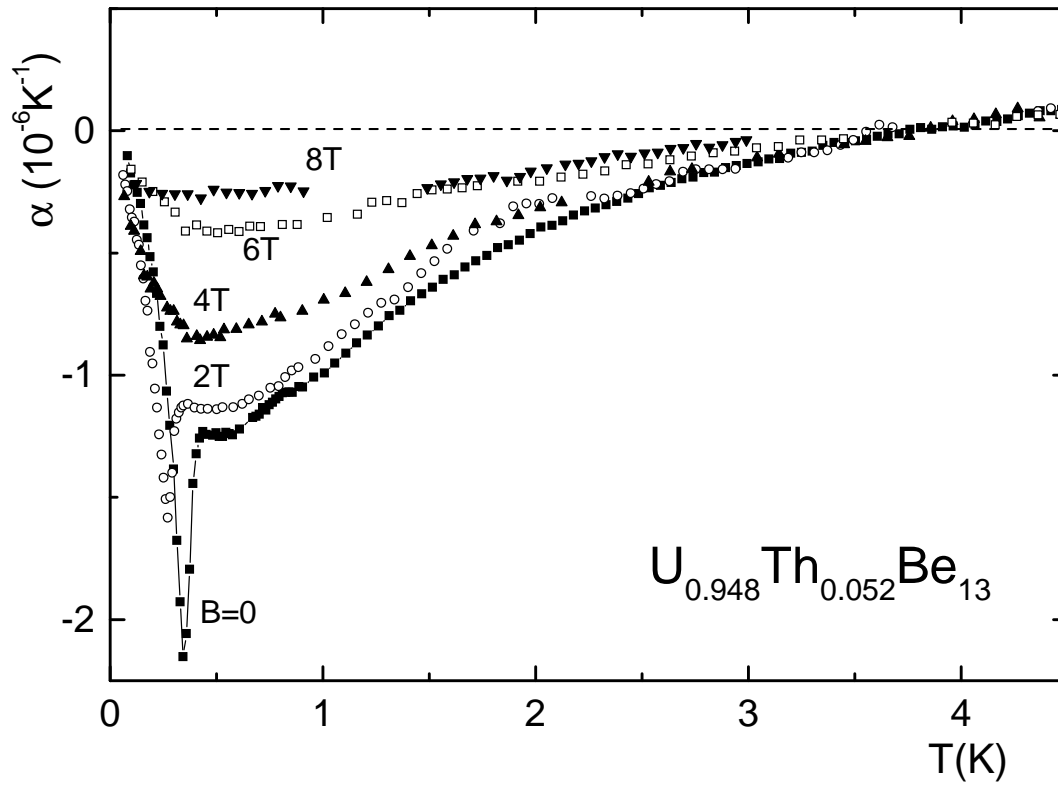


Abbildung 7.21: Thermischer Ausdehnungskoeffizient von $\text{U}_{0.948}\text{Th}_{0.052}\text{Be}_{13}$.

Bei tiefen Temperaturen zeigt $\text{U}_{0.948}\text{Th}_{0.052}\text{Be}_{13}$ in $\alpha(T)$ eine einzige Phasenübergangsanomalie. Auf Grund von Ähnlichkeitsbetrachtungen dieses Phasenübergangs in $\text{U}_{0.948}\text{Th}_{0.052}\text{Be}_{13}$ und den Strukturen bei T_{c2} für $x \leq 0,0455$ kann die beobachtete Phasenübergangsanomalie mit dem Übergang bei T_{c2} identifiziert werden. Als charakteristische Größen ergeben sich $T_{c2}=375\pm 5\text{mK}$ und $\Delta\alpha^{c2}=-1,5\pm 0,1\cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$. Die aus den Suszeptibilitätsmessungen bestimmte Übergangstemperatur T_c^x ist in Abb. 7.22 ebenfalls eingetragen und fällt mit T_{c2} nahezu zusammen. Während in einem Magnetfeld von $B=4\text{T}$ in $\alpha(T, B)$ keine Phasenübergangs-

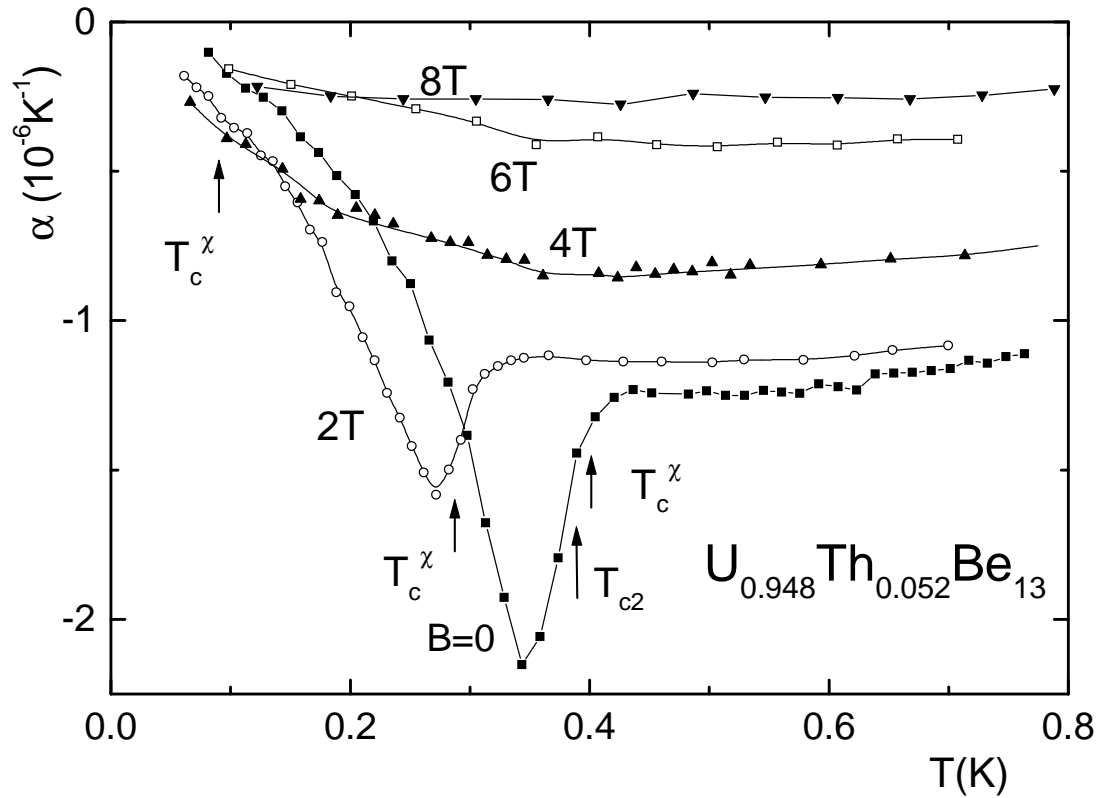


Abbildung 7.22: Tieftemperaturabschnitt des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $U_{0.948}Th_{0.052}Be_{13}$. T_c^χ : aus Suszeptibilitätsmessungen bestimmte Phasenübergangstemperatur des supraleitenden Zustands für $B=0,2,4$ T.

anomalie mehr aufgelöst werden kann, ergeben Suszeptibilitätsmessungen einen supraleitenden Phasenübergang bei $T_c^\chi(B=4T) \approx 100$ mK (siehe Pfeil an der $B=4T$ -Kurve in Abb. 7.22). Vermutlich ist das Auflösungsvermögen der Ausdehnungsmesszelle im gegebenen Parameterbereich nicht mehr ausreichend.

7.6 Entwicklung charakteristischer Größen und Strukturen als Funktion von x

7.6.1 Kritische Magnetfelder

Mittels der aus Messungen des thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der Suszeptibilität gewonnenen Phasenübergangstemperaturen können die in Abb. 7.23 gezeigten B - T -Phasendiagramme erstellt werden. Zum Vergleich ist auch das B - T -Diagramm von undotiertem UBe_{13} (Abb. 7.23a) sowie dasjenige von $U_{0.978}Th_{0.022}Be_{13}$ (Abb. 7.23b) aufgeführt. Abb. 7.23a zeigt

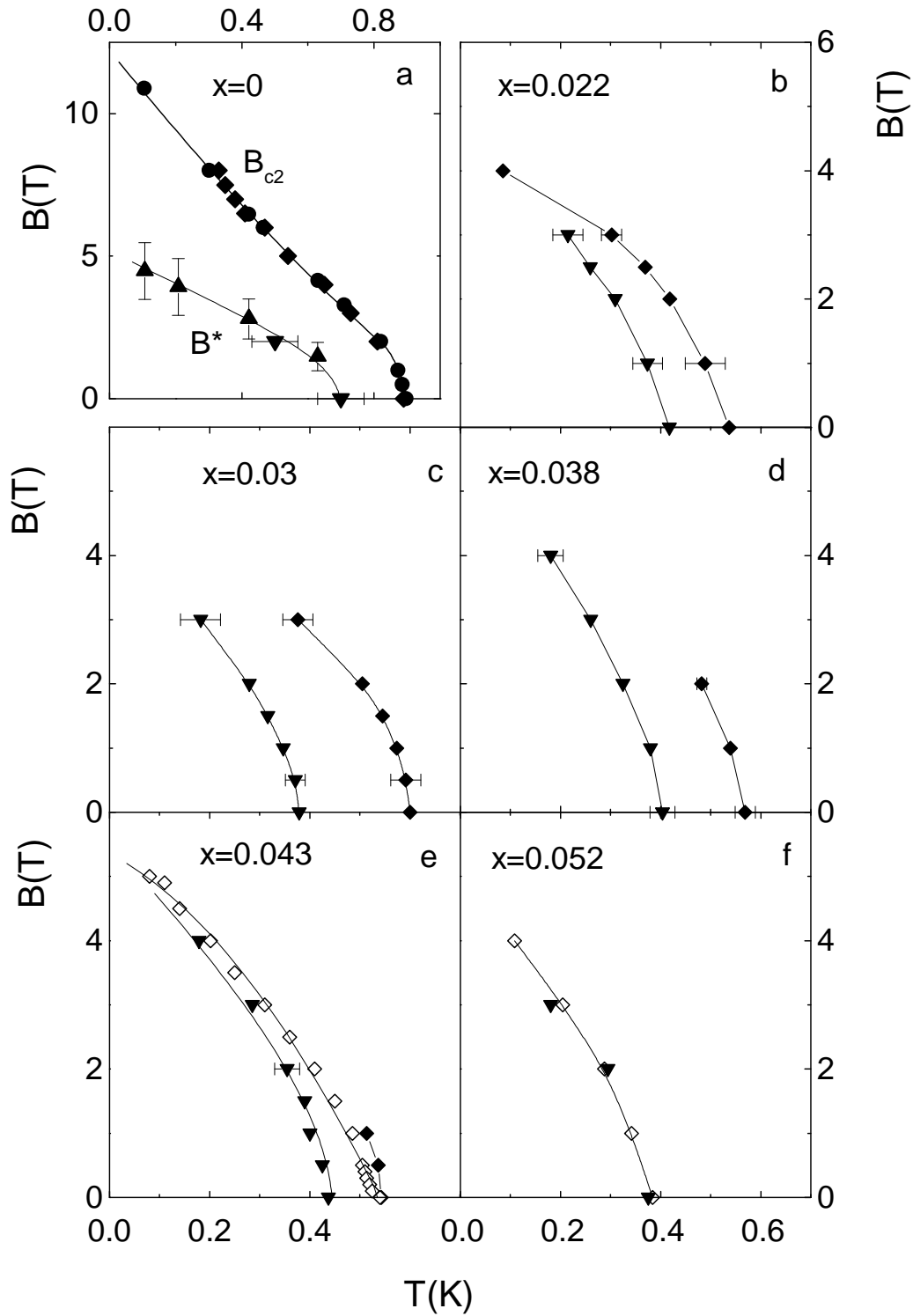


Abbildung 7.23: B - T -Diagramm für (a) UBe_{13} mit dem oberen kritischen Feld B_{c2} und der Anomalienlinie B^* bestimmt aus $\alpha(T, B=\text{const.})$ und $C(B, T=\text{const.})$. b)-f): $U_{1-x}Th_xBe_{13}$ mit $x = 0,022/ 0,03/ 0,038/ 0,043$ und $0,052$. Kritische Temperaturen T_{c1} (ausgefüllte Raute) und T_{c2} (ausgefülltes Dreieck) bestimmt aus $\alpha(T)$ sowie T_c^x (offene Raute) bestimmt aus Suszeptibilitätsmessungen.

für UBe_{13} zusätzlich auch die Lage der Anomalie in $\alpha(T, B=\text{const.})$ und $C(B, T=\text{const.})$, deren kritisches Feld mit B^* bezeichnet wird. Diese Kurve startet bei $T_L \approx 0,7K (B=0)$ und endet bei $B^* \leq 5T$, vgl. auch vorheriges Kapitel.

Innerhalb des Konzentrationsbereichs $x_{c1} < x < x_{c2}$ bleiben die Phasenübergänge bei T_{c1} und T_{c2} für jede Dotierungskonzentration als Funktion des Magnetfelds getrennt, nähern sich jedoch sukzessive aneinander an. Ein Kreuzen der Kurvenverläufe kann für keine Probe, auch nicht für $U_{0.978}Th_{0.022}Be_{13}$, beobachtet werden⁷. Für die Systeme mit $x=0,022$ und $x=0,03$ scheinen die Phasendiagramme auf ein Verschmelzen der kritischen Feldkurven für $T \rightarrow 0$ hinzuweisen, siehe Abb. 7.23b,c. Für $x=0,038$ (Abb. 7.23d) kann ein ähnliches Verhalten vermutet werden, allerdings ließ sich auf Grund der nur schwach ausgeprägten Phasenübergangsanomalie bei T_{c1} diese im Ausdehnungskoeffizienten nur bis $B=2T$ verfolgen. Ähnliches gilt auch für $U_{0.957}Th_{0.043}Be_{13}$, siehe Abb. 7.23e; hier lässt sich T_{c1} nur bis $B=1T$ auflösen. Der Phasenübergang in den supraleitenden Zustand kann jedoch mittels der Suszeptibilitätsmessungen (T_c^x) weiter verfolgt werden [Hinze 99]. Bei verschwindendem Feld fallen die Lage von T_{c1} und T_c^x zusammen. In kleinen Feldern liegt aus noch unbekannten Gründen T_{c1} bei etwas höheren Werten als T_c^x . Dennoch liegen die Werte aus beiden Messtechniken nahe genug, um sie vom Phasenübergang bei T_{c2} zu unterscheiden. In höheren Feldern nähern sich T_c^x und T_{c2} sukzessive an und scheinen für $T \rightarrow 0$ zu verschmelzen. Dies entspricht der Tendenz der Systeme mit niedrigerer Thoriumkonzentration.

Für $U_{0.948}Th_{0.052}Be_{13}$ ergibt sich eine übereinstimmende Feldabhängigkeit von einerseits T_{c2} ermittelt aus $\alpha(T)$ und andererseits T_c^x , siehe Abb. 7.23f.

7.6.2 Irreversibles Ausdehnungsverhalten für $B > 0$

In einigen Proben von $U_{1-x}Th_xBe_{13}$ wird für $B > 0$ ein irreversibles Ausdehnungsverhalten in einem begrenzten Temperaturbereich $T < T_c$ beobachtet.

Während bei kleinen Magnetfeldern $B \leq 1,5T$ für $x=0,03$ ein völlig reversibles Ausdehnungsverhalten gefunden wird, zeigen die Messungen bei $B=2T$ eine Abhängigkeit von der thermischen und magnetischen Vorgeschichte, siehe Abb. 7.24e. Das äußere Magnetfeld wurde hier bei Temperaturen $T > T_{c1}$ eingefahren, d.h. die Messungen wurden unter „field cooled“ (fc) Bedingungen durchgeführt. Dennoch zeigt sich im Temperaturbereich $T_{c2} < T < T_{c1}$ ein irreversibles Verhalten in $\alpha(T)$ zwischen Messungen im Aufwärmen und im Abkühlen. Aus dem Vergleich mit Messungen der spezifischen Wärme lässt sich ableiten, dass das Hochtemperaturende der Hystereseschleife mit dem Tieftemperaturende der Diskontinuität ΔC_1 bei T_{c1} zusammenfällt, d.h. die Hystereseschleife liegt vollständig in der supraleitenden Phase zwischen T_{c1} und T_{c2} .

⁷Für $x=0,022$ liegt damit ein Widerspruch zu einem von Jin et al. vorgeschlagenen Phasendiagramm vor, das auf Messungen der spezifischen Wärme beruht [Jin 96].

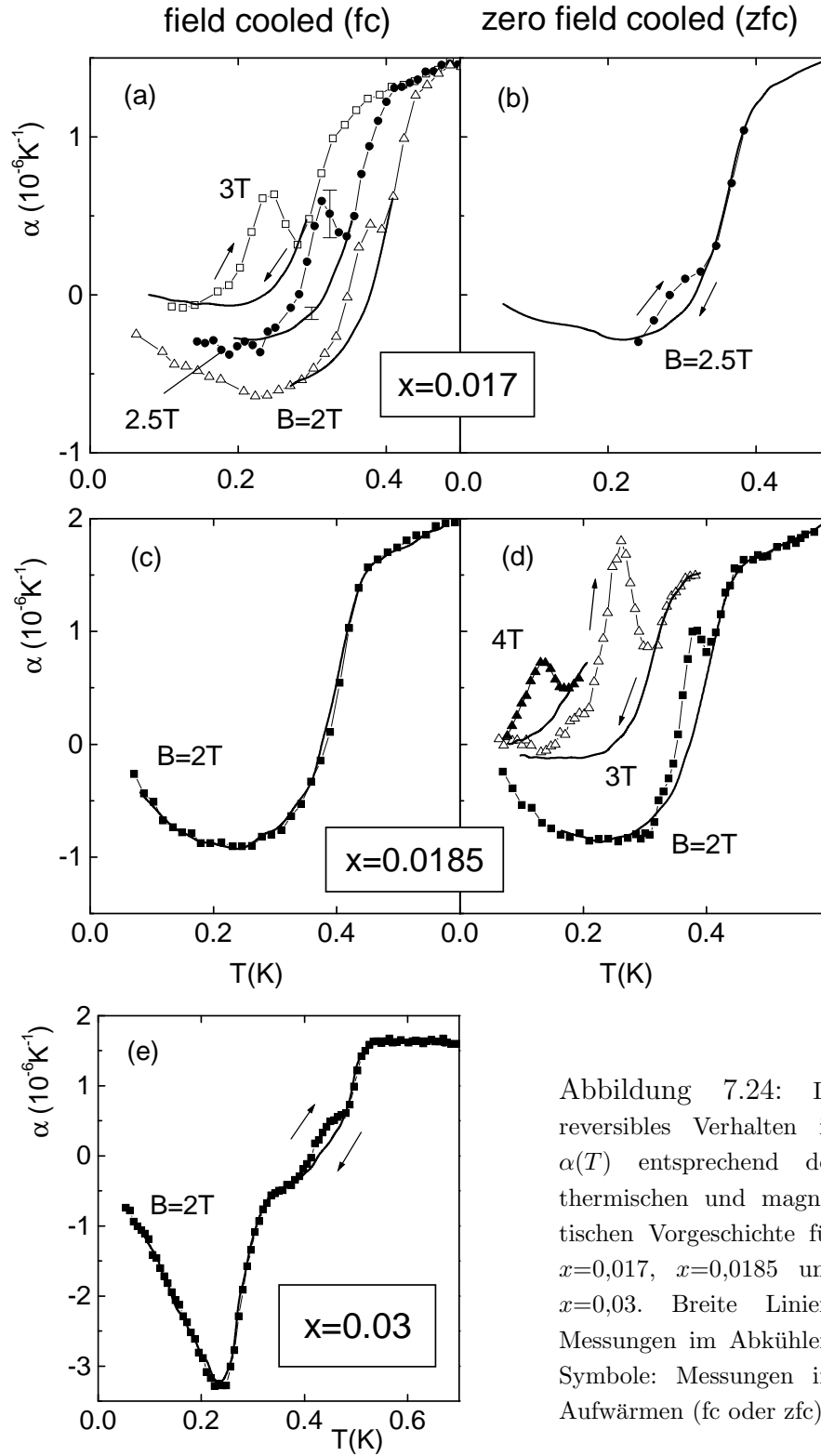


Abbildung 7.24: Irreversibles Verhalten in $\alpha(T)$ entsprechend der thermischen und magnetischen Vorgeschichte für $x=0,017$, $x=0,0185$ und $x=0,03$. Breite Linien: Messungen im Abkühlen; Symbole: Messungen im Aufwärmen (fc oder zfc)

Interessanterweise tritt ein gleiches Phänomen auch für $x=0,017$ auf, siehe Abb. 7.24a. Die hier ebenfalls unter „field cooled“-Bedingungen durchgeführten Experimente ergeben für die Kurvenverläufe im Aufwärmen bzw. Abkühlen eine Hystereseschleife, die mit zunehmendem Feld größer wird. Der Absolutwert des Ausdehnungskoeffizienten innerhalb der Hystereseschleife ist für Messungen im Abkühlen gut reproduzierbar, im Aufwärmen jedoch leicht variabel, siehe unterschiedlich große Fehlerbalken in Abb. 7.24a ($B=2,5T$). Dieses Verhalten weist auf Nichtgleichgewichtseffekte hin. Die Ähnlichkeit der Phänomenologie zwischen den Systemen mit $x=0,017$ und $x=0,03$ kann als Hinweis darauf gewertet werden, dass für $T < T_c$ ($x=0,017$) und für $T_{c2} < T < T_{c1}$ ($x=0,03$) ähnliche physikalische Zustände vorliegen.

Zum Vergleich ist an $U_{0,983}Th_{0,017}Be_{13}$ für $B=2,5T$ eine Messung unter „zero field cooled“(zfc)-Bedingungen durchgeführt worden (Abb. 7.24b), d.h. unter Anlegen des Magnetfelds bei $T \approx 100mK < T_{c1}$. Auch hier ist die Hystereseschleife zu beobachten.

Wird das Magnetfeld bei $T < T_c$ eingefahren (zfc), so bildet sich in der Probe bei Anwesenheit von Pinning-Zentren ein Gradient in der Flussschlauchdichte ∇n aus. Bei Störstellenpinning koppelt das Vortexgitter an das Kristallgitter, so dass die durch ∇n bedingte Kraft zwischen den Vortices auf das Gitter übertragen wird und einen zusätzlichen Beitrag im Ausdehnungsverhalten induziert [Bean 64, Schmidt 94]⁸. Möglicherweise kommt es aus noch nicht verstandenen Gründen auch in den entsprechenden Messungen unter „field cooled“-Bedingungen zu einer Verteilung der Vortextdichte in der Probe und somit zu zusätzlichen Beiträgen in $\alpha(T)$. Für eine Probe mit $x=0,0185$ ließ sich in „field cooled“-Messungen bei $B=2T$ kein irreversibles Verhalten auflösen, siehe Abb. 7.24c. Die entsprechenden „zero field cooled“-Experimente zeigen jedoch wieder die bekannten Hystereseschleifen, siehe Abb. 7.24d.

Welche Umstände die auftretende Irreversibilität genau bedingen, ob evtl. die Probenqualität oder die Thoriumkonzentration eine Rolle spielen, ist noch nicht geklärt.

⁸Mit dem Bean-Modell alleine kann das vorliegende hysteretische Verhalten jedoch nicht erklärt werden. Wahrscheinlich müssen zusätzliche Effekte wie geringe Inhomogenitäten des äußeren Magnetfelds ebenfalls berücksichtigt werden.

7.6.3 T - x -Diagramm

Die Konzentrationsabhängigkeit der einzelnen Anomalien und Strukturen sind im T - x -Diagramm der Abb. 7.25 zusammengefasst.

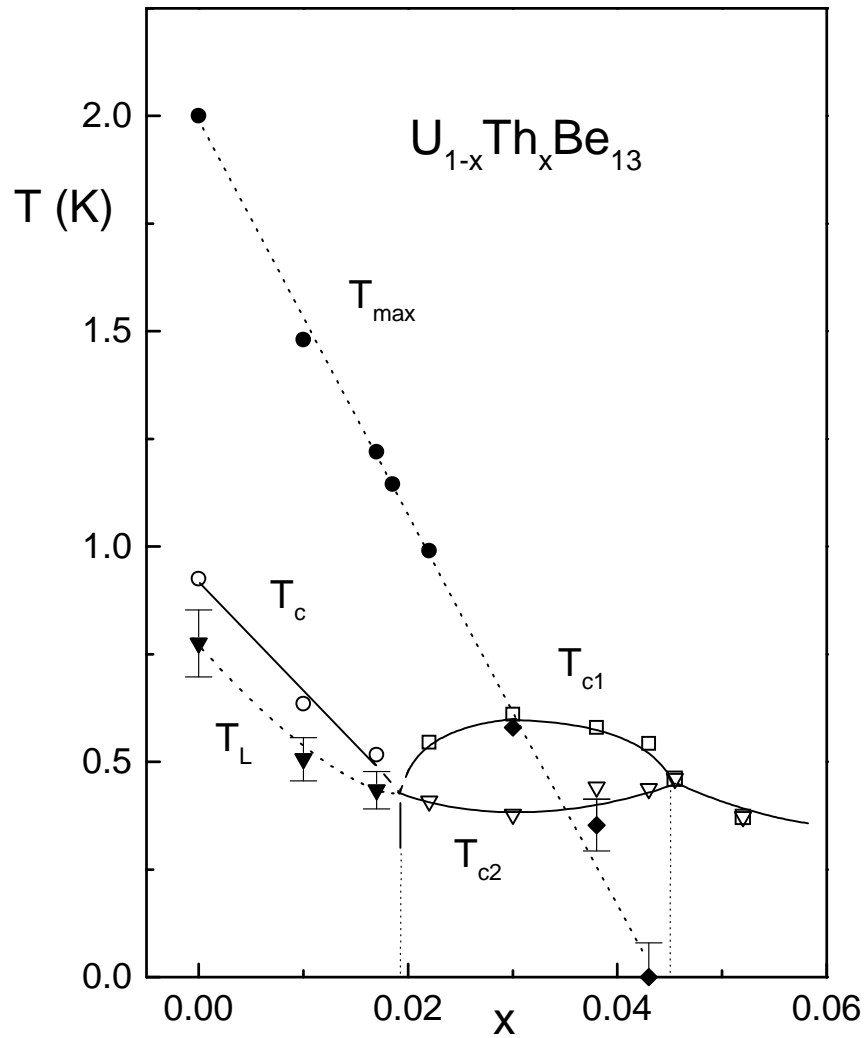


Abbildung 7.25: T - x -Diagramm für $U_{1-x}Th_xBe_{13}$. Offene Symbole und durchgezogene Linien kennzeichnen Phasenübergänge, ausgefüllte Symbole und gestrichelte Linien markieren Anomalien bei T_L (ausgefüllte Dreiecke) und T_{\max} für $B=0$ (ausgefüllte Kreise) und $B \rightarrow 0$ (ausgefüllte Rauten). Die gepunkteten vertikalen Linien begrenzen den Konzentrationsbereich $x_{c1} < x < x_{c2}$.

7.6.4 Der negative Beitrag in der thermischen Ausdehnung α_n

Die Dotierung mit Thorium bewirkt neben einem nichtmonotonen Verlauf von $T_c(x)$ und dem Auftreten eines weiteren Phasenübergangs innerhalb des supraleitenden Zustands auch substanzielle Veränderungen des normalleitenden Zustands. Diese kommen im Ausdehnungsverhalten besonders stark zur Geltung. Zwei verschiedene konzentrationsabhängige Strukturen werden gefunden: Zum einen das verbreiterte, weitgehend nur schwach magnetfeldabhängige Maximum in $\alpha(T)$ bei T_{\max} und ein deutlich stärker feldabhängiger negativer Beitrag α_n . Letzterer dominiert für $B=0$ das Tieftemperaturverhalten des normalleitenden Zustands für $x \geq 0,038$. Abb. 7.26 zeigt die Entwicklung von α_n als Funktion der Temperatur und der Konzentration über einen ausgedehnten Temperaturbereich.

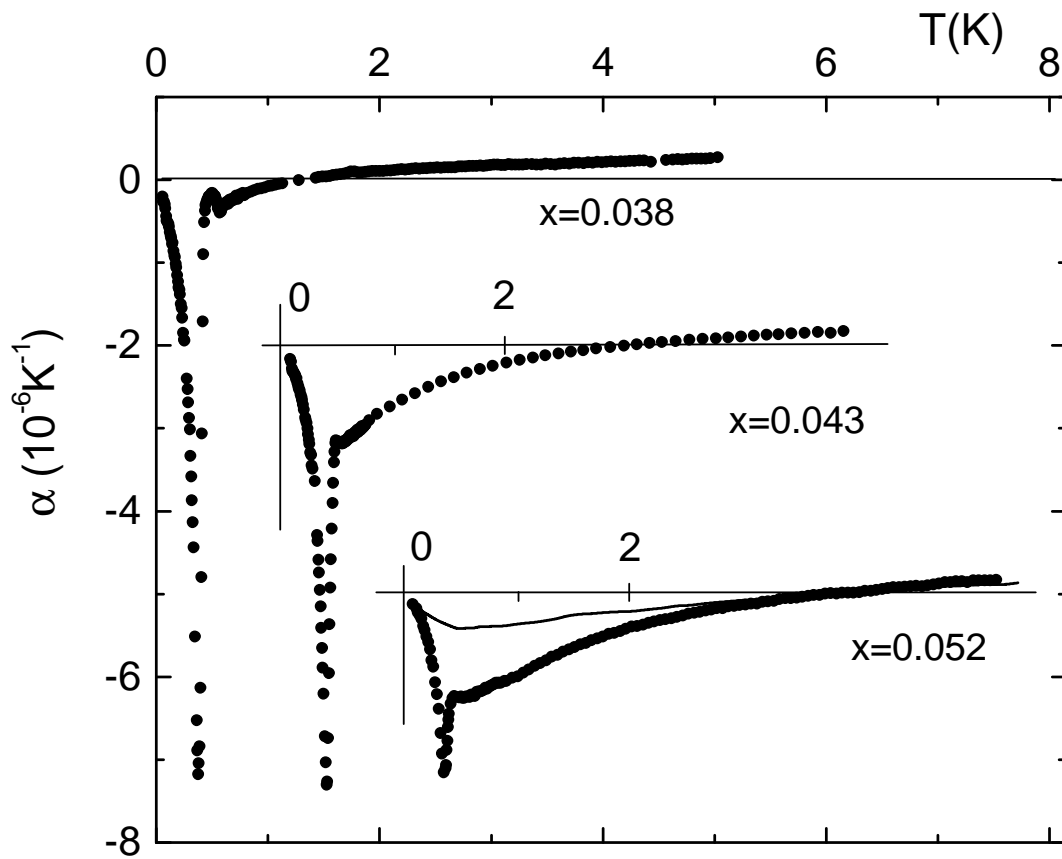


Abbildung 7.26: Thermischer Ausdehnungskoeffizient bei $B=0$ für $U_{1-x}Th_xBe_{13}$ mit $x=0,038/0,043/0,052$. Zur Verdeutlichung sind die Kurven entlang beider Achsen verschoben. Für $x=0,052$ zeigt die Kurve für $B=6\text{T}$ (durchgezogene Linie) die starke Magnetfeldabhängigkeit von α_n .

Der negative Beitrag α_n setzt zwischen $T=1,5\text{K}$ und 3K ein, wobei diese Temperatur mit

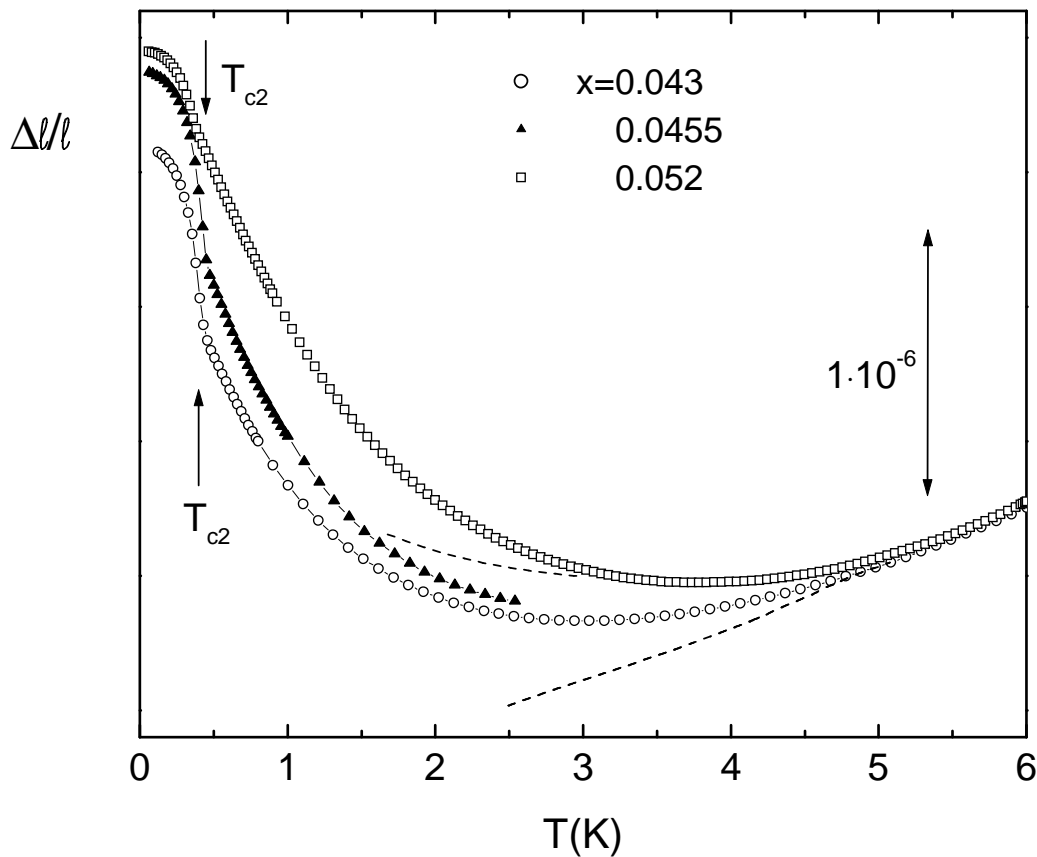


Abbildung 7.27: Relative Längenänderung $\Delta l/l$ von $\text{U}_{1-x}\text{Th}_x\text{Be}_{13}$ mit $x=0,043/0,0455$ und $0,052$. Die gestrichelten Linien sind die jeweiligen Messkurven bei $B=8\text{T}$. Sie sind so verschoben, dass sie zu höheren Temperaturen mit den entsprechenden Kurven bei $B=0$ zusammenfallen.

zunehmendem x zu höheren Werten verschiebt. Abb. 7.26 legt einen Zusammenhang zwischen dem Ausdehnungsbeitrag α_n und dem der Phase unterhalb von T_{c2} nahe. Während letzterer mit steigendem x abnimmt, nimmt ersterer mit x zu. Dies wird besonders deutlich, wenn man die Längenänderungen $\Delta l/l$, die den Flächen unter den $\alpha(T)$ -Kurven in Abb. 7.26 entsprechen, miteinander vergleicht. Abb. 7.27 zeigt eine entsprechende Auftragung für Systeme nahe x_{c2} , d.h. $x=0,043/0,0455$ und $0,052$, die für $B=0$ kein Maximum in $\alpha(T)$ ausbilden.

Die beiden Kurven für $x=0,043$ und $0,052$, für die Messdaten bis $T=6\text{K}$ vorliegen, sind so gegeneinander verschoben, dass die Kurven bei hohen Temperaturen übereinander liegen. Die gemeinsame Steigung in $\Delta l/l$ bzw. der gemeinsame Wert für α zeigt, dass das Ausdehnungsverhalten zu weiter steigenden Temperaturen konzentrationsunabhängig ist. Da für $x=0,0455$ keine Daten bis $T=6\text{K}$ vorliegen, ist die Position dieser Kurve nicht exakt zu bestimmen. Ihre Steigung liegt jedoch zwischen der von $x=0,043$ und $0,052$, so dass sich die Kurve in die durch die beiden anderen Kurven gegebene Systematik einpasst. Die für $x=0,043$ und $0,052$

zusätzlich angegebenen Messkurven im Magnetfeld zeigen, wie sich das Ausdehnungsverhalten für $B=8T$ bereits bei $T=3K$ bzw. $5K$, d.h. bei vergleichsweise hohen Temperaturen, vom Verhalten für $B=0$ abspaltet. Dies dokumentiert die starke Magnetfeldabhängigkeit des Anstiegs in $\Delta l/l$, der mit dem negativen α_n zu identifizieren ist.

Während die einzelnen Anomalien für $x=0,043/0,0455$ und $0,052$ unterschiedlich stark ausgeprägt sind, ist die Gesamtlängenänderung, die sich für $T < 6K$ bis $T \rightarrow 0$ ergibt, sehr ähnlich. Eine Verschiebung der Gewichte zwischen α_n und dem Beitrag der Phase unterhalb T_{c2} liegt daher nahe. Mit wachsendem x kommt es zu einem graduellen Anstieg der Längenänderung im normalleitenden Bereich (negatives α_n) auf Kosten der Längenänderung für $T < T_{c2}$. Diese Beobachtung legt eine ähnliche Ursache beider Phänomene nahe. Diese Vermutung wird durch die starke Magnetfeldabhängigkeit beider Effekte unterstützt.

Es kann daher spekuliert werden, dass der negative Beitrag α_n durch kurzreichweitige Korrelationen oberhalb einer langreichweitigen Ordnung für $T < T_{c2}$ verursacht wird.

7.6.5 Der Phasenübergang in den supraleitenden Zustand bei T_c und T_{c1}

Verfolgt man die Form und Größe der Übergangsanomalie in den supraleitenden Zustand als Funktion von x für den Konzentrationsbereich $x \leq 0,03$, so ergeben sich keine Hinweise auf unterschiedliche supraleitende Zustände für $x > x_{c1}$ und $x < x_{c1}$. Vielmehr scheint die mit steigendem x beobachtete Zunahme von $\Delta\alpha$ für $x < x_{c1}$ sowie die Abnahme für $x > x_{c1}$ durch die Nähe zu x_{c1} bestimmt zu sein.

In Verbindung mit dem Verlauf von $T_L(x)$ legen die Messungen der thermischen Ausdehnung daher nahe, dass die Natur der Phasenübergänge bei $T_c(x)$ und $T_{c1}(x)$ gleich ist und diese $T_c - T_{c1}$ -Linie als Funktion von x stets oberhalb der $T_L - T_{c2}$ -Linie verläuft, siehe Abb. 7.25. Die Ergebnisse der Ausdehnungsmessungen sind daher inkonsistent mit Modellen, die auf einer Kreuzung von Phasengrenzlinien bei x_{c1} als Funktion von x beruhen, wie es von verschiedenen Autoren diskutiert wird [Joynt 86, Kumar 87, Sigrist 89].

Ebenso wird hier kein Hinweis auf ein Kreuzen von Phasengrenzen als Funktion des Magnetfelds beobachtet, vgl. Abb. 7.23.

7.6.6 Druckabhängigkeiten kritischer Temperaturen

Die hydrostatischen Druckabhängigkeiten der kritischen Temperaturen $T_{crit}=T_c$, T_{c1} und T_{c2} können mittels der Ehrenfestrelation aus den Diskontinuitäten im Volumenausdehnungskoeffizient $\Delta\beta$ und der spezifischen Wärme ΔC für den Grenzfall verschwindenden Drucks berechnet

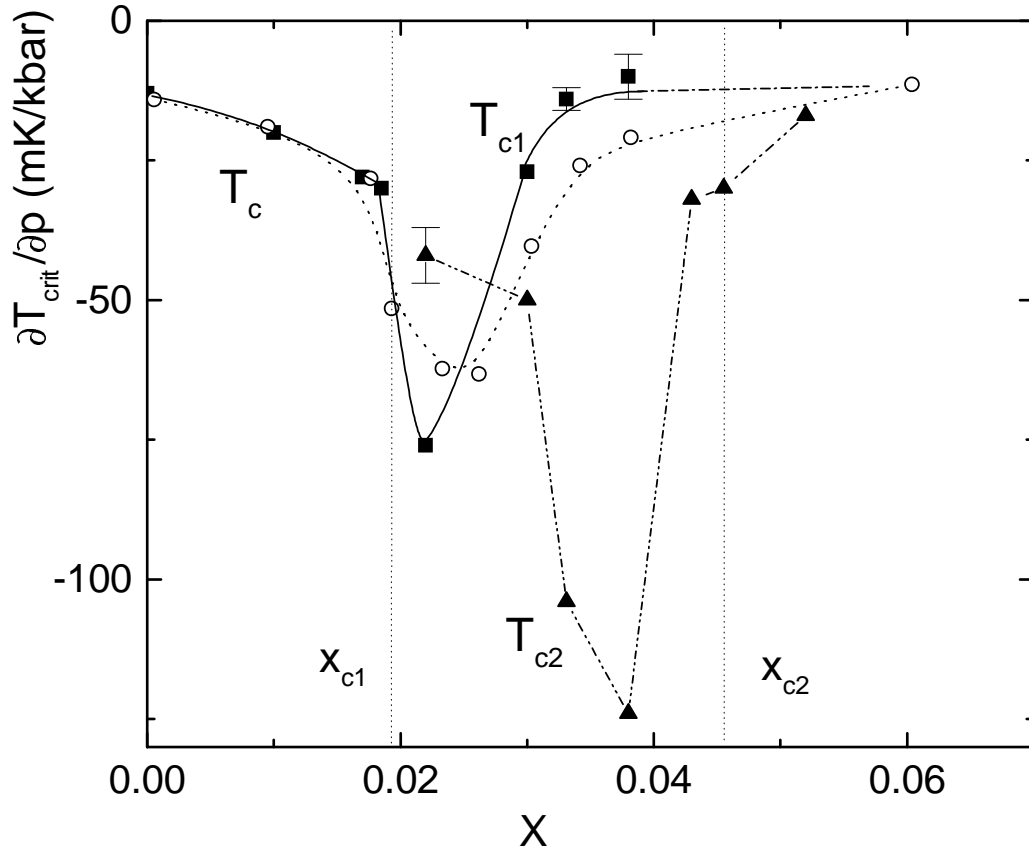


Abbildung 7.28: Hydrostatische Druckabhängigkeit von $T_{\text{crit}}=T_c$, T_{c1} und T_{c2} in $\text{U}_{1-x}\text{Th}_x\text{Be}_{13}$ als Funktion von x . Ausgefüllte Symbole: Resultate entsprechend der Ehrenfestrelation. Zur Berechnung der Druckabhängigkeiten für $x=0,0331$ wurden $\Delta\alpha$ und ΔC aus [Ott 86] abgelesen. Offene Symbole: T_c aus Suszeptibilitätsmessungen unter hydrostatischem Druck [Lambert 86]: $\partial T_c/\partial p \approx -(T_c^{p=0} - T_c^{p=2\text{kbar}})/2\text{kbar}$.

werden.

$$\left(\frac{\partial T_{\text{crit}}}{\partial p}\right)_{p \rightarrow 0} = V_{\text{mol}} \cdot T_{\text{crit}} \cdot \frac{\Delta\beta_{\text{crit}}}{\Delta C_{\text{crit}}} \quad (7.1)$$

Für kubische Systeme wie UBe_{13} ergibt sich der Volumenausdehnungskoeffizient zu $\Delta\beta = 3 \cdot \Delta\alpha$. Für alle untersuchten Proben wurde für die Berechnung das Molvolumen des reinen UBe_{13} mit $V_{\text{mol}}=8,13 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ benutzt. In Abb. 7.28 sind die so errechneten Werte für T_c und T_{c1} (ausgefüllte Quadrate) sowie T_{c2} (ausgefüllte Dreiecke) in Abhängigkeit von x eingetragen. Sie können nun mit Ergebnissen verglichen werden, die sich aus Messungen der Suszeptibilität unter Druck [Lambert 86] ablesen lassen. Die thermodynamischen Ergebnisse der Ehrenfestrelation $\partial T_{\text{crit}}/\partial p$ werden dabei durch $\partial T_c/\partial p \approx -(T_c^{p=0} - T_c^{p=2\text{kbar}})/2\text{kbar}$ (offene Kreise in Abb. 7.28) angenähert. Abgesehen von geringen Unterschieden für Konzentrationen etwas oberhalb x_{c1} ergibt sich aus beiden Verfahren eine gute Übereinstimmung für

T_c bzw. T_{c1} . Insbesondere zeigen beide Datensätze das ausgeprägte Minimum in der Druckabhängigkeit um $x=0,022$.

Da alle hier behandelten Druckabhängigkeiten negativ sind, werden im Folgenden ihre Beträge diskutiert. In Abhängigkeit der Thoriumkonzentration zeigt die hydrostatische Druckabhängigkeit des Phasenübergangs in die Supraleitung einen nichtmonotonen Verlauf. Sie nimmt mit steigendem x leicht zu, wird nahe x_{c1} rasch größer und erreicht bei $x \approx 0,022$ ein Maximum. Anschließend nimmt die Druckabhängigkeit wieder ab, erreicht für $x=0,0331$ fast wieder den Wert für undotiertes UBe_{13} und scheint dann bis $x=0,06$ nahezu konstant zu sein. Dieses Ergebnis unterstützt nicht wie häufig behauptet die Interpretation von zwei unterschiedlichen supraleitenden Phasen für $T < T_c$ ($x < x_{c1}$) und $T < T_{c1}$ ($x > x_{c1}$). Vielmehr scheint der ungewöhnliche Verlauf von $\partial T_{c,c1}/\partial p$ auf eine kritische Konzentration (wahrscheinlich x_{c1}) hinzuweisen, mit der Folge, dass die Druckabhängigkeiten in einem Abstand von x_{c1} wieder nahezu identisch sind, vgl. $\partial T_{c,c1}/\partial p$ für $x=0$ und $x=0,0331$.

Die Druckabhängigkeiten des Phasenübergangs bei T_{c2} können hier zum ersten Mal für verschiedene x angegeben werden. Es wird eine ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit von $\partial T_{c2}/\partial p$ beobachtet sowie ein Maximum bei $x=0,038$. Für $x=0,022$ ergibt sich jedoch eine Inkonsistenz des berechneten thermodynamischen Werts von $(\partial T_{c2}/\partial p)_{p \rightarrow 0} = -42 \pm 5$ mK/kbar zur Druckabhängigkeit von T_{c2} , wie sie aus Messungen der spezifischen Wärme unter uniaxialem Druck bestimmt und auf hydrostatische Bedingungen umgerechnet wurde, $(\partial T_{c2}/\partial p)_{\text{hydrostat}}(x=0,022) = -14 \pm 3$ mK/kbar [Zieve 94].

7.6.7 Das „2K-Maximum“ bei T_{max}

In undotiertem UBe_{13} ist das Ausdehnungsverhalten des normalleitenden Zustands bei tiefen Temperaturen durch ein ausgeprägtes Maximum bei $T_{\text{max}} \approx 2$ K bestimmt. Verfolgt man die Position von T_{max} als Funktion der Thoriumkonzentration x , so ergibt sich in Übereinstimmung mit [Kim 95] eine nahezu lineare Unterdrückung von T_{max} , siehe Abb. 7.25. Bei $x \approx 0,03$ trifft $T_{\text{max}}(x)$ auf $T_{c1}(x)$, das dort gerade seinen höchsten Wert erreicht. In Abb. 7.29 ist das Ausdehnungsverhalten nahe der Maximumstruktur für die verschiedenen Thoriumkonzentrationen x dargestellt. Für kleine Konzentrationen nimmt der Ausdehnungskoeffizient bei $T = T_{\text{max}}$ mit x leicht zu und die gesamte Struktur wird schärfer. Für $x=0,03$ ist einerseits der Absolutwert bei T_{max} deutlich reduziert und andererseits fällt T_{max} mit T_{c1} zusammen. Einen Nachweis für die letztgenannte Beobachtung erhält man bei Anlegen eines äußeren Magnetfelds. Für $B=3$ T ist T_{c1} um nahezu 200 mK reduziert, so dass ein Maximum in $\alpha(T)$ deutlich sichtbar wird. Da für $x < 0,03$ und in kleinen Magnetfeldern T_{max} in der Position kaum beeinflusst ist, kann dies auch für $x=0,03$ angenommen werden. Somit folgt bei $x=0,03$ für $B=0$: $T_{\text{max}} \approx T_{c1}$. Ferner zeigt ein Vergleich zwischen den verschiedenen Kurven bei $B=0$ und denen bei $B=2$ T, dass ein mit x zunehmender, negativer und magnetfeldabhängiger Beitrag in $\alpha(T)$ für alle Systeme

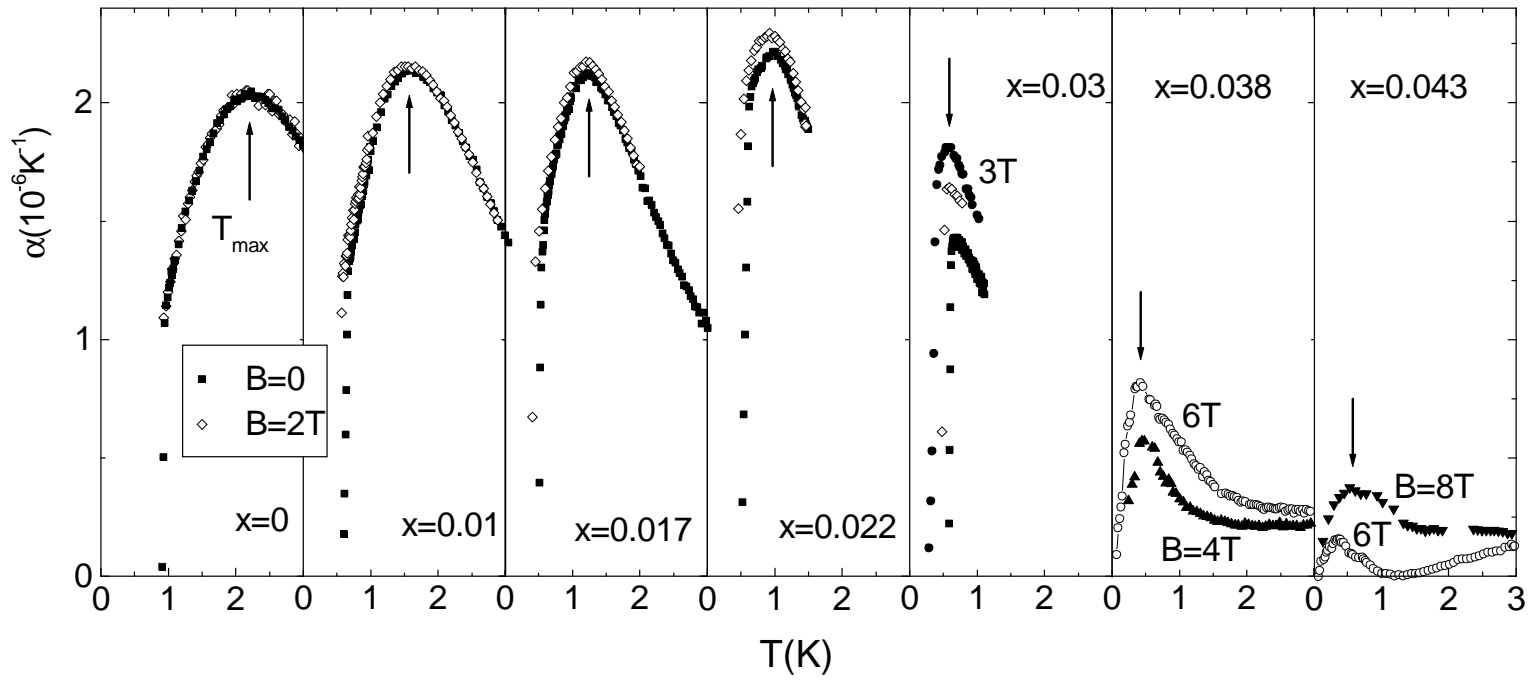


Abbildung 7.29: Entwicklung des Maximums in $\alpha(T)$ von $U_{1-x}Th_xBe_{13}$ als Funktion von x . Für $x=0,038$ und $0,043$ ist das Maximum im normalleitenden Zustand nur im endlichen Magnetfeld sichtbar.

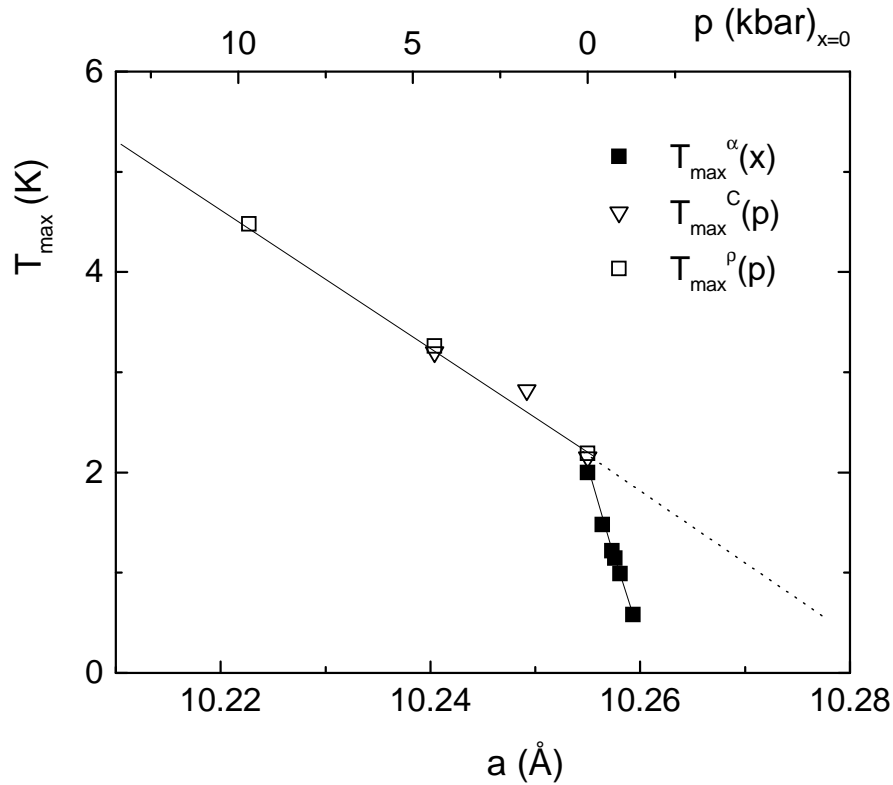


Abbildung 7.30: T_{\max} vs Gitterkonstante a : Die Gitterkonstante ist für die thorierten Systeme (ausgefüllte Symbole) durch Röntgenstreuung bestimmt worden [Scheidt 98]. Für undotiertes UBe_{13} sind die Ergebnisse von Messungen der spezifischen Wärme (offene Dreiecke) [Phillips 87] und des elektrischen Widerstands (offene Quadrate) [Borges 88] als Funktion des Drucks (obere Skala) in eine Abhängigkeit bezüglich der Gitterkonstanten (untere Skala) überführt worden. Hierbei wurde stets die isotherme Kompressibilität des undotierten UBe_{13} verwendet.

zu existieren scheint. Unter der Annahme, dass die Maximumstruktur für $x < 0,03$ wie für $x=0$ weitgehend unempfindlich gegenüber einem äußeren Magnetfeld ist, liegt es nahe, die für $x \leq 0,03$ beobachtete Zunahme von $\alpha(T_{\max})$ im Magnetfeld auf die Abnahme eines stark magnetfeldabhängigen, negativen Ausdehnungsbeitrags zurückzuführen. Dieser wäre dann für $x \geq 0,038$ mit α_n zu identifizieren. Ausgehend von UBe_{13} wäre folglich eine kontinuierliche Zunahme von $|\alpha_n|$ über alle Thoriumkonzentrationen zu verzeichnen.

Wie gezeigt kann für $B=0$ in Systemen mit $x > 0,03$ kein Maximum im Ausdehnungsverhalten des normalleitenden Zustands bei tiefen Temperaturen beobachtet werden. Wird der in diesem Parameterbereich dominierende negative Ausdehnungsbeitrag jedoch durch ein äußeres Magnetfeld unterdrückt, so tritt für $x=0,038$ und $x=0,043$ ein deutliches Maximum in $\alpha(T)$ auf, siehe Abb. 7.29. Im Unterschied zu den Systemen mit geringerer Thoriumkonzentration ist die Position des Maximums für $x=0,038$ leicht und für $x=0,043$ deutlich feldabhängig.

Zur Abschätzung der Position von $T_{\max}(B=0)$ (siehe Abb. 7.25) kann unter Berücksichtigung der Feldabhängigkeit eine Extrapolation $B \rightarrow 0$ vorgenommen werden, für $x=0,043$ siehe Abb. 7.18.

Auf Grund von Messungen der spezifischen Wärme [Phillips 87, Thompson 87a] und des elektrischen Widerstands unter Druck [Thompson 87, Borges 88] ist bekannt, dass $T_{\max}(p)$ zu höheren Temperaturen verschiebt. Da die Dotierung mit Thorium den Gitterparameter des Systems vergrößert, wird entsprechend für die thorierten Systeme eine Reduzierung von T_{\max} als Funktion von x erwartet. Um diesen Effekt zu quantifizieren, ist in Abb. 7.30 die Temperatur des Maximums T_{\max} als Funktion des Gitterparameters a aufgetragen. Für das undotierte System werden die Gitterparameter über den angelegten Druck (obere Skala) und die isotherme Kompressibilität $\kappa = -V^{-1} \cdot \Delta V / \Delta p = 0,97 \text{ Mbar}^{-1}$ von UBe_{13} berechnet. Für die thorierten Verbindungen sind die Gitterparameter aus Röntgenmessungen bestimmt worden und in [Scheidt 98] aufgeführt. Wie Abb. 7.30 deutlich zeigt, ist die Reduzierung von T_{\max} auf Grund der Thoriumdotierung stärker ausgeprägt, als der reine Volumeneffekt vermuten lässt. Letzterer trägt in den thorierten Systemen nur geringfügig zur Reduzierung von T_{\max} bei. Als dominierender Effekt für den Verlauf von $T_{\max}(x)$ können daher Änderungen im elektronischen System vermutet werden, die durch die Dotierung mit Thorium hervorgerufen werden.

7.7 Diskussion

7.7.1 Die Natur des Phasenübergangs bei T_{c2}

Trotz intensiver Suche nach einer Erklärung der reichen Phänomenologie des Phasendiagramms von $\text{U}_{1-x}\text{Th}_x\text{Be}_{13}$ und insbesondere der Natur des Phasenübergangs bei T_{c2} konnte bisher kein weitgehend akzeptiertes Modell entwickelt werden. Die frühen experimentellen Resultate sind in der Einleitung zusammengefasst. Neuere Untersuchungen ergeben einerseits zusätzliche Informationen über das Phasendiagramm und stellen andererseits ältere Analysen in Frage. Zu diesen neueren Experimenten gehören Untersuchungen der Vortex-Dynamik in der Shubnikov-Phase von einkristallinem $\text{U}_{0.9725}\text{Th}_{0.0275}\text{Be}_{13}$ durch A.C. Mota et al. [Mota 99]. Diese Autoren finden einen starken Anstieg des Pinningpotentials für $T < T_{c2}$. Für einen Supraleiter im äußeren Magnetfeld beeinflussen Pinning-Effekte das kritische Feld, oberhalb dessen die Magnetisierung vom linearen Verhalten $M(B) \sim B$ abweicht, d.h. Vortices in die Probe einzudringen beginnen. Die Pinningeigenschaften können daher eine Ursache für den unterhalb von T_{c2} beobachteten Anstieg des kritischen Feldes [Rauchschwalbe 87b], das dann nicht mehr dem unteren kritischen Feld B_{c1} entspricht, sondern höher liegt, sein. Damit ist eines der wichtigsten Resultate, die aus experimenteller Sicht auf unterschiedliche supraleitende Phasen in $\text{U}_{1-x}\text{Th}_x\text{Be}_{13}$ hindeuten, in Frage gestellt.

Messungen der spezifischen Wärme an einer neuen Generation von polykristallinem $U_{1-x}Th_xBe_{13}$ zeigen eine starke Zunahme der Phasenübergangsanomalie ΔC bei Annäherung an x_{c1} und x_{c2} von außerhalb des Doppelphasenübergangsbereichs [Scheidt 98]. Ferner konnte ein linearer Beitrag $C_{lin} = \gamma_{rest} \cdot T$ zur spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen beobachtet werden, der systematisch mit x variiert [Schreiner 99]. Die Größe und Konzentrationsabhängigkeit von γ_{rest} erscheint konsistent mit der Vorstellung einer resonanten Defektstreuung an den Thoriumionen für einen anisotropen supraleitenden Zustand mit verschwindendem Ordnungsparameter auf Knotenstellen der Fermifläche.

Andererseits ergeben die in dieser Arbeit vorgestellten dilatometrischen Messungen für $U_{1-x}Th_xBe_{13}$ mit $x < 0,03$ klare Hinweise auf die Existenz einer zusätzlichen Linie $T_L(x)$ im T - x -Diagramm, siehe Abb. 7.25. Aus den Ergebnissen kann geschlossen werden, dass die bei T_L ($x < x_{c1}$) beobachteten Anomalien eine Vorläuferstruktur des Phasenübergangs bei T_{c2} ($x > x_{c1}$) darstellen. $T_{c2}(x)$ ist damit die Fortsetzung von $T_L(x)$ im T - x -Diagramm. Diese Ergebnisse sind unvereinbar mit den bisher diskutierten Szenarien sich bei x_{c1} kreuzender supraleitender Phasengrenzlinien [Joynt 86, Kumar 87, Sigrist 89] und entsprechend unterschiedlicher supraleitender Zustände für $T < T_c$ ($x < x_{c1}$) und $T < T_{c1}$ ($x_{c1} < x < x_{c2}$). Folgende Argumente, die im Weiteren jedoch widerlegt werden können, sind im Hinblick auf die Verschiedenheit dieser beiden supraleitenden Phasen in $U_{1-x}Th_xBe_{13}$ angeführt worden.

1. Unterschiedliche Druckabhängigkeiten von T_c bzw. T_{c1} in den einzelnen supraleitenden Phasen dies- und jenseits von x_{c1} [Sigrist 89].
2. Unterschiede in den normierten Phasenübergangsanomalien $\Delta C/T_c$ und $\Delta C_1/T_{c1}$ bei T_c bzw. T_{c1} [Sigrist 89].

Eine genaue Betrachtung der Phasen unterhalb von T_c und T_{c1} ergibt, dass kein mit verschiedenen Ordnungsparametern zu identifizierender Unterschied in den Druckabhängigkeiten der Übergangstemperaturen existiert. Wie aus Abb. 7.28 abgelesen werden kann, sind die Druckabhängigkeiten von T_c bei $x=0$ ($\partial T_c / \partial p = -13 \text{ mK/kbar}$) und T_{c1} bei $x=0,0331$ ($\partial T_{c1} / \partial p = -14 \text{ mK/kbar}$) nahezu identisch. Für Proben, die sich als Funktion von x weit genug entfernt von der kritischen Konzentration x_{c1} befinden, kann daher kein dem supraleitenden Zustand zuzuschreibender Unterschied in den Druckabhängigkeiten gefunden werden. Vielmehr erscheint die große Druckabhängigkeit von T_{c1} in $U_{0,978}Th_{0,022}Be_{13}$ vor allem durch die Nähe zu x_{c1} bedingt zu sein. In gleicher Weise kann ein qualitativer Unterschied in den auf die Sprungtemperatur normierten Phasenübergangsanomalien in der spezifischen Wärme $\Delta C/T_c$ bzw. $\Delta C_1/T_{c1}$ ausgeschlossen werden. Verfolgt man diesen Quotient als Funktion von x in [Scheidt 98], ergänzt um ein System mit $x=0,0331$ [Ott 85], so beobachtet man ebenfalls, dass die Werte für Systeme abseits der kritischen Konzentration sehr ähnlich sind, nämlich $\Delta C/T_c \sim 1,92/ 1,80/ 0,93/ 1,43/ 1,70$ für $x=0/ 0,017/ 0,022/ 0,03/ 0,0331$.

Eine mit den vorliegenden Messungen gewonnene zusätzliche Information zur Klärung der Natur des Phasenübergangs bei T_{c2} betrifft den offensichtlichen Zusammenhang dieser Phase mit dem negativen Ausdehnungsbeitrag $\alpha_n(T)$ im normalleitenden Zustand, der sich für $x > x_{c2}$ in Abhängigkeit von x entwickelt. Anscheinend wird mit zunehmendem x das relative Gewicht der Ausdehnungsbeiträge vom Zustand $T < T_{c2}$ zu $\alpha_n(T)$ verschoben. Die Suszeptibilitätsmessungen schließen Supraleitung als mögliche Ursache für α_n aus. Das Vorzeichen von α_n und die starke Magnetfeldabhängigkeit weisen auf einen magnetischen Charakter hin.

Unter Berücksichtigung der vielfältigen experimentellen Resultate können zwei verschiedene Szenarien für $U_{1-x}Th_xBe_{13}$ vorgeschlagen werden, die beide eine enge Verknüpfung der auftretenden Supraleitung mit der sich für $T < T_{c2}$ ausbildenden Phase enthalten. Neuer und wesentlicher Bestandteil dieser beiden Szenarien ist die Existenz der Linie $T_L(x)$, die bei x_{c1} in kontinuierlicher Weise in die Phasengrenzlinie $T_{c2}(x)$ übergeht. Die Breite der Anomalie bei T_L in $\alpha(T)$ spricht gegen einen Phasenübergang. Auch eine durch Inhomogenitäten innerhalb der Proben bedingte Verbreiterung einer Phasenübergangsanomalie ist eher unwahrscheinlich, da ansonsten die zunehmende Schärfe der Anomalie bei Dotierung mit Thorium, also bei Zunahme der Inhomogenität, nicht verstanden werden könnte. Als naheliegendste Erklärung bietet sich daher die Annahme von kurzreichweitigen Korrelationen an, die wahrscheinlich antiferromagnetischen Charakter haben.

1. Für $x > x_{c1}$ gehen die afm Korrelationen in eine langreichweitige Ordnung bei $T_{c2}(x)$ über. Der Phasenübergang bei T_{c2} ist allein durch den einsetzenden Antiferromagnetismus - vermutlich ein SDW-Zustand - bestimmt. Das mit diesem Zustand verbundene magnetische Moment ist mit $\mu_s \approx 10^{-3} \mu_B/U$ sehr klein. Die große Diskontinuität in der spezifischen Wärme weist dabei darauf hin, dass die mit dem Phasenübergang einhergehende Anregungslücke auf einem beachtlichen Teil der Fermifläche auftritt. Sobald sich langreichweitige afm Ordnung für $x > x_{c1}$ ausbildet, steigt die kritische Temperatur der Supraleitung T_{c1} aus noch nicht geklärten Gründen wieder an. Es kann jedoch spekuliert werden, dass das Absinken von $T_c(x)$ bei x_{c1} durch kritische afm Fluktuationen bedingt ist, die der langreichweitigen Ordnung vorausgehen, so dass $T_c(x)$ bei Ausfrieren dieser paarbrechenden Fluktuationen für $x > x_{c1}$ wieder ansteigt.

Bei $x \approx 0,03$ treffen sich die Linien $T_{c1}(x)$ und $T_{max}(x)$. Die sich für steigendes x anschließende Unterdrückung von $T_{c1}(x)$ sowie die markante Abnahme der Übergangsanomalien ΔC_1 und $\Delta\alpha^{c1}$ lässt auf eine deutliche Zunahme des Paarbrechungspotentials in diesem Bereich des Phasendiagramms schließen. Für $x \approx x_{c2}$ wird der supraleitende Zustand unterhalb T_{c1} „gapless“, d.h. bei endlicher Cooperpaardichte verschwindet die Anregungslücke über der Fermifläche, und der supraleitende Phasenübergang in $C(T)$ und $\alpha(T)$ verliert seine Signatur. Die $T_{c1}(x)$ -Linie läuft von höheren Temperaturen her in die $T_{c2}(x)$ -Linie ein und bleibt für weiter steigendes x mit dieser verhaftet.

Obwohl dieses Szenario einige der beobachteten Phänomene zu erklären vermag, bleiben einige Fragen offen:

- Bedeutet die Abwesenheit eines magnetischen Signals in μ SR-Messungen für $x > x_{c2}$ lediglich, dass am Uran-Platz ein Moment mit $\mu_s < 10^{-3}\mu_B$ vorliegt, so dass dieses nicht mehr aufgelöst werden kann?
 - Weshalb kommt es zu einem Anhaften der Grenzlinie des supraleitenden Zustands an die afm Phasengrenzlinie $T_{c2}(x)$ für $x > x_{c2}$, während die kurzreichweitigen Phänomene oberhalb T_{c2} (α_n) die Supraleitung unbeeinflusst lassen?
 - Was bewirkt für T_{c2} eine ähnliche und für $x > x_{c2}$ sogar identische Magnetfeldabhängigkeit wie diejenige von T_{c1} ?
2. Ein zweiter supraleitender Phasenübergang bei T_{c2} steht im Widerspruch zu den breiten Strukturen bei T_L sowie zur engen Wechselbeziehung zu den kurzreichweitigen, wahrscheinlich magnetischen Phänomenen oberhalb von T_{c2} . Aus diesem Grund wird als zweites ein Szenario mit einer Kombination aus einem supraleitenden und einem magnetischen Ordnungsparameter diskutiert.

In diesem Szenario sind die magnetischen Korrelationen unterhalb der T_L - T_{c2} -Linie an einen zweiten supraleitenden Ordnungsparameter in der Weise gekoppelt, dass für $x < x_{c1}$ die Korrelationen noch kurzreichweitig sind und noch keinen zweiten supraleitenden Phasenübergang induzieren, während für langreichweitige Korrelationen bei $x > x_{c1}$ und $T < T_{c2}$ ein solcher Phasenübergang hervorgerufen wird. Für $x \rightarrow x_{c2}$ wird der supraleitende Zustand unterhalb von T_{c1} „gapless“ und verschwindet, so dass für $x > x_{c2}$ ein Übergang in den kombinierten, supraleitend-magnetischen Übergang stattfindet. Innerhalb dieses Szenarios stellen sich jedoch folgende Fragen:

- Was ist die Ursache der Kopplung des zweiten supraleitenden Phasenübergangs an die antiferromagnetischen Korrelationen? Würde man hierfür die einem anisotropen supraleitenden Zustand inhärente Instabilität gegenüber der Bildung einer SDW [Machida 87] verantwortlich machen, so bliebe das Auftreten der Anomalie bei T_L dennoch ungeklärt.
- Weshalb treten überhaupt zwei supraleitende Übergänge bei T_{c1} und T_{c2} auf? Können sie unterschiedlichen Anteilen der Fermifläche zugeordnet werden und können diese Zustände für $T < T_{c2}$ möglicherweise kombinieren, so dass ein starkes Pinningpotential [Mota 99] auftritt, das auf die Bildung von Domänenwänden innerhalb der Probe zurückzuführen ist?

7.7.2 T_{\max} : Eine zweite Energieskala bei tiefen Temperaturen

Neben der für Schwere-Fermionen-Systeme charakteristischen Energieskala $T^*=8\text{K}..30\text{K}$ [Felten 86, Knetsch 93, Knetsch 93a] existiert in UBe_{13} mindestens eine weitere Energieskala mit einer typischen Temperatur von $T_{\max} \approx 2\text{K}$.

Die wesentlichen in der Literatur publizierten Eigenschaften der Anomalie bei T_{\max} umfassen folgende Ergebnisse:

- In undotiertem UBe_{13} ist die Anomalie bei T_{\max} durch ein breites Maximum im elektrischen Widerstand [Ott 83, Rauchschalbe 86], der spezifischen Wärme [Mayer 86, Kim 95] und dem Koeffizienten der thermischen Ausdehnung charakterisiert. Im Ausdehnungsverhalten liefert diese Struktur sogar den dominierenden Beitrag. In großen Magnetfeldern schiebt die Lage des Maximums in $\alpha(T)$ (siehe vorheriges Kapitel sowie [vanDijk 94]) leicht zu höheren Temperaturen.
- Erstaunlicherweise verschiebt die Lage des Maximums $T_{\max}(p)$ unter hydrostatischem Druck in der spezifischen Wärme [Phillips 87, Thompson 87] und dem elektrischen Widerstand [Borges 88] in gleicher Weise zu höheren Temperaturen, während in einem äußeren Magnetfeld beide Messgrößen ein deutlich unterschiedliches Verhalten zeigen. In $C(T)$ (und ebenso auch $\alpha(T)$) ist die Anomalie bei T_{\max} nur sehr schwach feldabhängig [Mayer 86], während das Maximum im elektrischen Widerstand sehr sensitiv auf Magnetfeldänderungen reagiert [Rauchschalbe 86, Knetsch 93].
- Auf Grund von Magnetwiderstandsmessungen wird ein magnetischer Charakter des Effekts, der zum Maximum im elektrischen Widerstand führt, angenommen [Knetsch 93].
- E.A. Knetsch findet in Messungen des elektrischen Widerstands für $T_{\max}^{\rho}(x)$ einen nichtlinearen Verlauf, der in den kritischen Punkt des Minimums von $T_c(x)$ bei x_{c1} einmündet⁹. Aus diesem Verhalten wird auf die Existenz itineranter afm Spinfluktuationen geschlossen [Knetsch 93].

Wie im vorherigen Kapitel gezeigt, erinnert die Anomalie bei T_{\max} im Koeffizienten der thermischen Ausdehnung an lokale (Kondo-ähnliche) Spinfluktuationen. Die Abschätzung des Grüneisenparameters Γ_{2K} dieser Struktur über den entsprechenden Beitrag im Ausdehnungskoeffizient

⁹Diese Autoren bestimmen den magnetischen Streubeitrag aus der Differenz $\Delta\rho=\rho_{x=0}-\rho_{x=0.0597}$, da für $x=0.0597$ eine vollständige Unterdrückung dieses Beitrags angenommen wird. Sie finden einen Verlauf $T_{\max}^{\rho}(x)$, der in den kritischen Punkt bei $x_{c1} \approx 0.019$ mündet. Eine von den gleichen Autoren angegebene Kurve $\Delta\rho(x=0.0245)=\rho_{x=0.0245}-\rho_{x=0.0597}$ zeigt jedoch bei $T=0.73\text{K}$ ebenfalls ein schwaches Maximum. Berücksichtigt man dieses im $T_{\max}^{\rho}(x)$ -Verlauf, so erscheint ein Einmünden dieser Linie in den kritischen Punkt bei x_{c1} nicht mehr gerechtfertigt.

$\delta\alpha_{2K}$ und der spezifischen Wärme $\delta C_{2K}=C(x=0)-C(x=0,06)$ liefert $\Gamma_{2K} = 100 \pm 20$. Dieser Wert wird durch den aus der druckinduzierten Verschiebung von $T_{\max}(p)$ [Thompson 87, Borges 88] berechneten Grüneisenparameter $\Gamma = -\partial \ln T_{\max} / \partial \ln V = \kappa_T \cdot T_{\max}^{-1} \cdot \partial T_{\max} / \partial p \approx 100$ bestätigt und entspricht den Erwartungen für Systeme mit lokalen Kondo-Fluktuationen [Schezyk 85, de Visser 90]. Allerdings würde man für dieses Szenario eine deutlichere Abhängigkeit der Strukturen vom Magnetfeld erwarten.

Unter Einbeziehung der thorierten Systeme wurden im Ausdehnungsverhalten folgende Beobachtungen gemacht:

- Als Funktion der Thoriumdotierung x wird die Position des Maximums im Ausdehnungskoeffizienten $T_{\max}(x)$ linear unterdrückt. Es konnte gezeigt werden, dass diese Unterdrückung hauptsächlich auf einer Änderung der elektronischen Zustände beruht und nur zum geringen Teil durch den Volumeneffekt der Dotierung bestimmt ist.
- Für $0,038 \leq x < x_{c2}$ wird das Maximum in $\alpha(T)$ erst in hinreichend hohen Magnetfeldern sichtbar, wenn Supraleitung und der negative, normalleitende Ausdehnungsbeitrag α_n unterdrückt sind. Die nach $B=0$ extrapolierten Positionen des Maximums liegen für $x=0,038$ und $x=0,043$ in guter Näherung auf der Extrapolation des linearen Verlaufs T_{\max} für $x \leq 0,03$. Nach Abb. 7.25 erscheint T_{\max} bei $x \approx 0,043$, also sehr nahe bei x_{c2} gerade zu null unterdrückt. Ob dies zufällig ist, oder $T_{\max} \rightarrow 0$ die kritische Konzentration x_{c2} definiert, erfordert weitere Untersuchungen.

Interpretiert man T_{\max} als Folge lokaler (Kondo-artiger) Spinfluktuationen, so lässt sich die auffällige Wechselwirkung zwischen den Verläufen von $T_{\max}(x)$ und $T_{c1}(x)$ erklären, siehe Abb. 7.25. Solange $T_{\max} > T_{c1}$ ist, d.h. $x < 0,03$, sind die magnetischen Fluktuationen ohne Einfluss auf die Supraleitung, da sie für $T < T_{\max}$ ausgefroren sind. Erst für $T_{\max} < T_{c1}$, d.h. $x > 0,03$ öffnet sich auf Grund dieser Fluktuationen ein zusätzlicher Paarbrechungskanal, der zu den ausgeprägten Paarbrechungseffekten führt, die für $x > 0,038$ beobachtet werden, d.h. die drastische Reduzierung in ΔC_1 und $\Delta\alpha^{c1}$ sowie die Reduzierung in $T_{c1}(x)$.

Auch ein Einfluss von T_{\max} auf die Phase unterhalb T_{c2} lässt sich beobachten. Vergleicht man nämlich Abb. 7.25 und Abb. 7.28 so erkennt man, dass der ungewöhnliche Anstieg in der Druckabhängigkeit des Phasenübergangs bei T_{c2} in dem Bereich auftritt, in dem T_{c2} einen ähnlichen Wert wie T_{\max} annimmt. Man kann daher spekulieren, dass durch diesen Umstand die Sensitivität des Phasenübergangs bei T_{c2} gegenüber Volumenänderung deutlich erhöht ist. Diese Interpretation würde implizieren, daß für $x=0,038$ und $x=0,043$ bereits bei verschwindendem Magnetfeld der dem Ausdehnungsmaximum zuzuordnende Effekt präsent ist, im Ausdehnungsverhalten jedoch durch größere Beiträge maskiert ist.

Fazit

Insgesamt sind die Ergebnisse mit der Vorstellung eines effektiven Zwei-Band-Modells vereinbar, wobei T_{\max} die Rolle einer Kondotemperatur von „eher lokalisierten“ 5f-Zuständen übernimmt, während $T^*=8-25\text{K}$ die charakteristische Temperatur „weniger lokalisierter“ 5f-Zustände darstellt. Diese letztgenannten sind für die schweren Massen in $\text{U}_{1-x}\text{Th}_x\text{Be}_{13}$ verantwortlich.

Über zwei unterschiedliche Energieskalen bei tiefen Temperaturen entsprechend $T_{\max}^{\rho}(x)$ (Ladungsfreiheitsgrade) und $T_{\max}^{\alpha}(x)$ (Spinfreiheitsgrade) kann spekuliert werden. Diese wären bei $x=0$ nahezu entartet und würden für $x > 0$ aufspalten. Allerdings kann die Diskrepanz in den Verläufen von $T_{\max}^{\rho}(x)$ und $T_{\max}^{\alpha}(x)$ auch auf Schwierigkeiten in der Verfolgung der recht kleinen Anomalie in $\rho(T)$ als Funktion von x beruhen. Für diesen letzten Punkt spricht insbesondere, dass der aus Widerstandmessungen unter Druck für $x=0$ ermittelte Grüneisenparameter Γ der „2K-Anomalie“ mit dem aus thermodynamischen Analysen bei $p=0$ ermittelten Γ übereinstimmt und somit auf eine einzige Energieskala bei $T_{\max}=2\text{K}$ hinweist.

8. Zusammenfassung

Dilatometrische Untersuchungen zu zwei Themenkreisen aus dem Bereich der elektronisch hochkorrelierten Materialien sind im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt worden:

1. Mit der Schwere-Fermionen-Verbindung CeNi_2Ge_2 konnten Nicht-(Landau)Fermiflüssigkeits-Eigenschaften an einem System hoher kristalliner Güte betrachtet werden.
2. Im Schwere-Fermionen-Supraleiter $\text{U}_{1-x}\text{Th}_x\text{Be}_{13}$ wurden Phasenübergänge und Anomalien, ihre Entwicklung als Funktion von x sowie ihr gegenseitiges Wechselspiel untersucht. Ziel dieser Arbeiten war eine weitere Eingrenzung der physikalischen Natur der verschiedenen Phasen.

zu 1) Nicht-Fermiflüssigkeits-Eigenschaften

Mit CeNi_2Ge_2 konnten Nicht-Fermiflüssigkeits(NFF)-Eigenschaften an einem Schwere-Fermionen-System hoher kristalliner Güte bei Atmosphärendruck untersucht werden. Eine mögliche Beeinflussung des NFF-Verhaltens durch Unordnung wie etwa in dotierten Systemen wird so weitgehend vermieden. Mit den vorliegenden dilatometrischen Messungen sowie den zum Vergleich herangezogenen Daten der spezifischen Wärme und des elektrischen Widerstands konnte die Anwendbarkeit des Konzepts eines „nearly antiferromagnetic Fermi liquid“ auf CeNi_2Ge_2 überprüft werden. Für Systeme nahe einer magnetischen Instabilität liefert dieses Konzept Vorhersagen für die Temperaturabhängigkeit verschiedener Messgrößen bei Annäherung an einen quantenkritischen Punkt (QKP). Bereits für $T \leq 2\text{K}$ zeigt der elektrische Widerstand von CeNi_2Ge_2 mit $\rho = \rho_0 + b' \cdot T^\epsilon$ das erwartete Tieftemperaturverhalten. Modellvorstellungen unter Einbeziehung der Anisotropie des Streuverhaltens sowie des Einflusses von Störstellen [Rosch 99] sind konsistent mit einer Systematik, die den Exponenten ϵ des elektrischen Widerstands mit der mittleren freien Weglänge verknüpft [Gegenwart 99].

Auf Grund des Verlaufs des thermischen Ausdehnungskoeffizienten α und der elektronischen spezifischen Wärme C mit $\alpha/T \sim C/T \sim \ln(T)$ würde man das Verhalten von CeNi_2Ge_2 im Temperaturbereich $800\text{mK} \leq T \leq 2\text{K}$ jedoch einem Übergangsregime zuordnen. Erst für $210\text{mK} \leq T \leq 870\text{mK}$ stimmen die Temperaturabhängigkeiten der einzelnen Messgrößen mit den Erwartungen des Tieftemperaturgrenzfalls für nicht ideal saubere Proben überein, $\alpha/T \propto C/T = \gamma_0 - b \cdot \sqrt{T}$ und $\rho = \rho_0 + b' \cdot T^\epsilon$. Dieses Potenz-Verhalten des elektrischen Widerstands

setzt sich auch bei noch tieferen Temperaturen fort und positioniert so CeNi_2Ge_2 bei verschwindendem Magnetfeld sehr nahe am quantenkritischen Punkt.

Die Ergebnisse der thermodynamischen Messgrößen bei tiefen Temperaturen stellen jedoch diese Positionierung in Frage. Für $T < 200\text{mK}$ zeigen Messungen der thermischen Ausdehnung keine weitere kritische Überhöhung des Quotienten α/T ¹. Die Ausdehnungsmessungen scheinen CeNi_2Ge_2 daher eher auf der paramagnetischen Seite des QKP zu lokalisieren. Die publizierten Ergebnisse der spezifischen Wärme im gleichen Temperaturbereich sind zwar uneinheitlich („upturn“-Verhalten [Steglich 2000] bzw. $C/T \approx \text{const.}$ [Koerner 99]), weichen jedoch ebenfalls vom erwarteten Verlauf bei Annäherung an einen quantenkritischen Punkt ab.

zu 2) Supraleitung und magnetische Eigenschaften in UBe_{13} sowie der Dotierungsreihe $\text{U}_{1-x}\text{Th}_x\text{Be}_{13}$

Der nichtmonotone Verlauf der Phasenübergangstemperatur $T_c(x)$ in $\text{U}_{1-x}\text{Th}_x\text{Be}_{13}$ sowie das Auftreten eines zweiten Phasenübergangs innerhalb des supraleitenden Zustands für $0,019 \approx x_{c1} \leq x \leq x_{c2} \approx 0,0455$ sind zwei der experimentellen Beobachtungen, die das große Interesse an dieser Schwere-Fermionen-Verbindung begründen. Die Natur dieses zweiten Phasenübergangs bei T_{c2} ist seit einiger Zeit Gegenstand intensiver Untersuchungen. Die Ausbildung einer Spindichtewelle, die mit dem supraleitenden Zustand koexistiert [Batlogg 85], wird dabei ebenso diskutiert wie ein Übergang in einen anderen supraleitenden Zustand [Rauchschwalbe 87b]. Die bisher am weitesten entwickelte Modellvorstellung innerhalb der letztgenannten Interpretation beruht auf zwei supraleitenden Zuständen, die zu unterschiedlichen Darstellungen der kubischen Raumgruppe gehörenden. Ihre charakteristischen Temperaturen entwickeln sich als Funktion von x und kreuzen sich bei der kritischen Konzentration x_{c1} . Unterhalb von T_{c2} ($x > x_{c1}$) kombinieren diese Zustände, so dass ein Zustand mit gebrochener Zeitumkehrinvarianz entsteht, dessen magnetische Eigenschaften konsistent mit dem in dieser Phase beobachteten magnetischen Moment wären [Sigrist 89].

Mit dilatometrischen Untersuchungen konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass sich dieser zweite Phasenübergang kontinuierlich aus einer verbreiterten Vorläuferanomalie innerhalb der supraleitenden Phase für $x < x_{c1}$ entwickelt. Ausdehnungsmessungen im äußeren Magnetfeld und thermodynamische Analysen untermauern für UBe_{13} die Existenz dieser Vorläuferanomalie bei T_L . Die aus diesem Ergebnis folgende Zuordnung von Anomalien- und Phasengrenzlinien ($T_L \leftrightarrow T_{c2}$) steht im Widerspruch zu den bisher diskutierten Modellen sich kreuzender Darstellungen bzw. Ordnungsparameter mit einer Zuordnung $T_c \leftrightarrow T_{c2}$.

Für höhere Thoriumkonzentrationen, $x \rightarrow x_{c2}$, verschwindet im thermischen Ausdehnungsko-

¹Die erwartete kritische Überhöhung der Quasiteilchenmasse hätte über die näherungsweise Proportionalität $\alpha/T \sim C/T \sim m^*$ auch eine kontinuierliche Erhöhung von α/T für $T \rightarrow 0$ zur Folge.

effizienten die Signatur des oberen, supraleitenden Phasenübergangs bei T_{c1} sukzessive, so dass die Phasenübergangssignatur für $x > x_{c2}$ in Übereinstimmung mit Daten der spezifischen Wärme [Scheidt 98] der Fortsetzung von $T_{c2}(x)$ zugeordnet werden kann. Aus den dilatometrischen Messungen ergeben sich nun zwei Anhaltspunkte, die auf einen magnetischen Charakter dieses Übergangs bei T_{c2} hindeuten.

- Die Vorläuferstruktur von T_{c2} ($x > x_{c1}$) bei T_L ($x < x_{c1}$) erinnert in ihrer verbreiterten Struktur an kurzreichweitige magnetische Korrelationen. Diese würden dann für $x > x_{c1}$ in eine langreichweitige Ordnung übergehen.
- Um x_{c2} wird im normalleitenden Zustand von $U_{1-x}Th_xBe_{13}$ ein negativer Ausdehnungsbeitrag von Bedeutung, der für $x \leq 0,03$ weitgehend von einem deutlichen Maximum in $\alpha(T)$ maskiert ist. Einerseits wird dieser negative Ausdehnungsbeitrag in ganz ähnlicher Weise wie T_{c2} in einem äußeren Magnetfeld unterdrückt, andererseits ergibt die Längenbilanz von Systemen beiderseits von x_{c2} eine Verschiebung der Gewichte im Ausdehnungsverhalten vom Zustand unterhalb T_{c2} in den normalleitenden Zustand bei gleichzeitig kaum veränderter Gesamtlängenänderung. Da der negative Ausdehnungsbeitrag nicht mit Supraleitung in Zusammenhang gebracht werden kann, weist dieses Verhalten eher auf einen magnetischen Charakter der Phase unterhalb von T_{c2} hin.

Für den Zustand $x > x_{c2}$, dessen Phasenübergangssignatur in den thermodynamischen Messgrößen (T_{c2}) mit einem Übergang in einen supraleitenden Zustand einhergeht, wird hier ein „Anhaften“ des magnetischen Übergangs (T_{c2}) an einen supraleitenden Phasenübergang - evtl. eine Fortsetzung des bereits „gapless“ und damit in der Ausdehnung und der spezifischen Wärme signaturlos gewordenen Phasenübergangs bei T_{c1} - vorgeschlagen. Ein vergleichbares „Anhaften“ beider Phasenübergänge legen auch die B - T -Kurven für $x_{c1} < x < x_{c2}$ nahe, eine Ursache dieses Effekts kann zum jetzigen Zeitpunkt jedoch nicht angegeben werden.

Auch der normalleitende Bereich von $(UTh)Be_{13}$ zeigt eine komplexe Phänomenologie. Dabei wird im Ausdehnungsverhalten, abweichend von Ergebnissen des elektrischen Widerstands [Knetsch 93], mit zunehmender Thorium-Konzentration x eine lineare Unterdrückung des charakteristischen Maximums bei $T_{max}=2K$ ($x=0$) beobachtet. Da $T_{max}(x)$ genau am Extremum des T_{c1} -Verlaufs auf die supraleitende Phase trifft, liegt die Annahme eines paarbrechenden Einflusses des Zustands $T > T_{max}$ nahe.

Für $x > 0,038$ ist der Ausdehnungskoeffizient des normalleitenden Zustands durch den oben angesprochenen, stark magnetfeldabhängigen negativen Beitrag α_n geprägt. Dieser scheint von $x=0$ ab kontinuierlich mit x zu wachsen, ist für $x \leq 0,03$ jedoch durch den größeren positiven Beitrag bei T_{max} maskiert. Bei Unterdrückung des negativen Beitrags α_n sowie der Supraleitung durch ein Magnetfeld konnte für die Systeme mit $x=0,038$ und $0,043$ ein positives Ausdehnungsmaximum in $\alpha(T)$ gefunden werden. Die Lage dieses Maximums für $B \rightarrow 0$ entspricht

weitgehend der Extrapolation des linearen $T_{\max}(x)$ -Verlaufs für $x \leq 0,03$. Die Position T_{\max} des $\alpha(T)$ -Maximums, für welches lokale magnetische Fluktuationen auf einer zweiten Kondoskala verantwortlich sein könnten, wird damit nahe der zweiten kritischen Konzentration x_{c2} zu $T_{\max}=0$ unterdrückt. Inwieweit dies gerade die Lage von x_{c2} bestimmt, bleibt jedoch weiteren Untersuchungen vorbehalten.

Literaturverzeichnis

- [Aeppli 88] G. Aeppli, E. Bucher, C. Broholm, J. K. Kjems, J. Baumann, J. Hufnagl, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 615 (1988).
- [Ahlheim 88] U. Ahlheim, M. Winkelmann, P. van Aken, C. D. Bredl, F. Steglich, G. R. Stewart, *J. Magn. Magn. Mater.* **76&77**, 520 (1988).
- [Aliev 91] F. G. Aliev, V. Kovachik, V. V. Moshchalkov, V. V. Pryadun, N. E. Alekseevskii, A. V. Mitin, N. Agrait, S. Vieira, R. Villar, *J. Low Temp. Phys.* **85**, 359 (1991).
- [Aliev 93] F. G. Aliev, S. Vieira, R. Villar, H. P. van der Meulen, K. Bakker, A. V. Andreev, *JETP Lett.* **58**, 762 (1993).
- [Aliev 94] F. G. Aliev, H. El Mfarrej, S. Vieira, R. Villar, *Solid State Commun.* **91**, 775 (1994).
- [Aliev 95] F. G. Aliev, H. El Mfarrej, S. Vieira, R. Villar, J. L. Martinez, *Europhys. Lett.* **32**, 765 (1995).
- [Aliev 95a] F. G. Aliev, S. Vieira, R. Villar, J. L. Martinez, C. L. Seaman, M. B. Maple, *Physica B* **206+207**, 454 (1995).
- [Aliev 96] F. G. Aliev, S. Vieira, R. Villar, V. V. Moshchalkov, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 9807 (1996).
- [Amann 98] A. Amann, A. C. Mota, M. B. Maple, H. v. Löhneysen, *Phys. Rev. B* **57**, 3640 (1998).
- [Anderson 61] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **124**, 41 (1961).
- [Andrei 83] N. Andrei, K. Furuya, J. H. Loewenstein, *Rev. Mod. Phys.* **55**, 331 (1983).
- [Aoki 97] Y. Aoki, J. Urakawa, H. Sugawara, H. Sato, T. Fukuhara, K. Maezawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 2993 (1997).
- [Ashcroft 76] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin, Solid State Physics, Holt Saunders International Editions, 1976.

-
- [Bach 97] A. Bach , Diplomarbeit TU Darmstadt (1997), unveröffentlicht.
- [Barron 80] T. H. Barron, J. G. Collins, G. K. White, *Adv. Phys.* **29**, 609 (1980).
- [Barth 87] S. Barth, H. R. Ott, F. N. Gygax, B. Hitti, E. Lippelt, A. Schenck, C. Baines, B. van den Brandt, T. Konter, S. Mango, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2991 (1987).
- [Batlogg 85] B. Batlogg, D. Bishop, B. Golding, C. M. Varma, Z. Fisk, J. L. Smith, H. R. Ott, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1319 (1985).
- [Bean 64] C. P. Bean, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 31 (1964).
- [Bishop 86] D. Bishop, B. Batlogg, B. Golding, Z. Fisk, J. L. Smith, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2095 (1986).
- [Borges 88] H. A. Borges, J. D. Thompson, A. C. Aronson, J. L. Smith, Z. Fisk, *J. Magn. Magn. Mater.* **76&77**, 235 (1988).
- [Brändli 70] G. Brändli, *Phys. kondens. Materie* **11**, 93 (1970) Springer-Verlag.
- [Brison 95] J. P. Brison (1995), unveröffentlicht.
- [Brison 96] J. P. Brison, CRTBT Grenoble, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [Brison 2000] J. P. Brison, H. Suderow, P. Rodière, A. Huxley, S. Kambe, F. Rullier-Albenque, J. Flouquet, *Physica B* **281&282**, 872 (2000).
- [Bull 98] M. J. Bull, K. A. McEwen, R. S. Ecclestone, *Phys. Rev. B* **57**, 3850 (1998).
- [Brosch 97] O. Brosch, Diplomarbeit, TU Darmstadt (1997), unveröffentlicht.
- [Casparry 88] R. Casparry, Diplomarbeit TH Darmstadt (1988), unveröffentlicht.
- [Casparry 93] R. Casparry, P. Hellmann, M. Keller, G. Sparn, C. Wassilew, R. Köhler, C. Geibel, C. Schank, F. Steglich, N. E. Phillips, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2146 (1993).
- [Castro Neto 98] siehe u.a.: A. H. Castro Neto, G. Castilla, B. A. Jones, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3531 (1998).
- [Chen 85] J. W. Chen, S. E. Lambert, M. B. Maple, M. J. Naughton, J. S. Brooks, Z. Fisk, J. L. Smith, H. R. Ott, *J. Appl. Phys.* **57**, 3076 (1985).

- [Coad 2000] S. Coad, A. Hiess, D. F. McMorrow, G. H. Lander, G. Aeppli, Z. Fisk, G. R. Stewart, S. M. Hayden, A. H. Mook, *Physica B* **276-278**, 764 (2000).
- [Continentino 94] M. A. Continentino, *Phys. Rep.* **239**, 179 (1994).
- [Cox 87] D. L. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1240 (1987).
- [Cox 88] D. L. Cox, *J. Magn. Magn. Mater.* **76&77**, 53 (1988).
- [Cox 96] D. L. Cox und M. Jarrell, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 9825 (1996).
- [Cox 98] D. L. Cox und A. Zawadowski, *Adv. Phys.* **47**, 599 (1998).
- [Dalmas 2000] P. Dalmas de Réotier, A. Yaouanc, R. H. Heffner, J. L. Smith, P. C. M. Gubbens, C. T. Kaiser, *Phys. Rev. B* **61**, 6377 (2000).
- [Detwiler 2000] J. A. Detwiler, G. M. Schmiedeshoff, N. Harrison, A. H. Lacerda, J. C. Cooley, J. L. Smith, *Phys. Rev. B* **61**, 402 (2000).
- [de Visser 86] A. de Visser, Dissertation, Universität Amsterdam (1986).
- [de Visser 90] A. de Visser, J. J. M. Franse, A. Lacerda, P. Haen, J. Flouquet, *Physica B* **163**, 49 (1990).
- [de Visser 92] A. de Visser, N. H. van Dijk, J. J. M. Franse, A. Lacerda, J. Flouquet, Z. Fisk, J. L. Smith, *J. Magn. Magn. Mater.* **108**, 56 (1992).
- [de Visser 92a] A. de Visser, N. H. van Dijk, K. Bakker, J. J. M. Franse, A. Lacerda, J. Flouquet, Z. Fisk, J. L. Smith, *Phys. Rev. B* **45**, 2962 (1992).
- [Einzel 86] D. Einzel, P. J. Hirschfeld, F. Gross, B. S. Chandrasekhar, K. Andres, H. R. Ott, J. Beuers, Z. Fisk, J. L. Smith, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2513 (1986).
- [Ellman 91] B. Ellman, T. F. Rosenbaum, J. S. Kim, G. R. Stewart, *Phys. Rev. B* **44**, 12074 (1991).
- [Felten 86] R. Felten, F. Steglich, G. Weber, H. Rietschel, F. Gompf, B. Renker, J. Beuers, *Europhys. Lett.* **2 (4)**, 323 (1986).
- [Franse 83] J. J. M. Franse, *J. Magn. Magn. Mater.* **31-34**, 819 (1983).
- [Fukuhara 95] T. Fukuhara, K. Mazewa, H. Ohkuni, J. Sakurai, H. Sato, *J. Magn. Magn. Mater.* **140-144**, 889 (1995).

- [Fukuhara 96] T. Fukuhara, K. Mazewa, H. Ohkuni, J. Sakurai, H. Sato, H. Azuma, K. Sugiyama, Y. Ōnuki, K. Kindo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1559 (1996).
- [Geibel 99] C. Geibel, MPI-CPfS Dresden (1999), persönliche Mitteilung.
- [Gegenwart 98] P. Gegenwart, Dissertation, TU Darmstadt (1998).
- [Gegenwart 98a] P. Gegenwart (1998), persönliche Mitteilung.
- [Gegenwart 98b] P. Gegenwart, C. Langhammer, C. Geibel, R. Helfrich, M. Lang, G. Sparn, F. Steglich, R. Horn, L. Donnevert, A. Link, W. Assmus, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1501 (1998).
- [Gegenwart 99] P. Gegenwart, F. Kromer, M. Lang, G. Sparn, C. Geibel, F. Steglich, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1293 (1999).
- [Gegenwart 2000] P. Gegenwart, persönliche Mitteilung (2000).
- [Glémot 99] L. Glémot, J. P. Brison, J. Flouquet, A. I. Buzdin, I. Sheikin, D. Jaccard, C. Thessieu, F. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 169 (1999).
- [Goldman 86] A. I. Goldman, S. M. Shapiro, G. Shirane, J. L. Smith und Z. Fisk, *Phys. Rev. B* **33**, 1627 (1986).
- [Grewe 91] N. Grewe und F. Steglich in: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth, Bd. 14, Hrsg.: K.A. Gschneidner Jr., L. Eyring; North Holland, Amsterdam, S.343-474 (1991).
- [Grosche 96] F. M. Grosche, S. R. Julian, N. D. Mathur, G. G. Lonzarich, *Physica B* **223&224**, 50 (1996).
- [Heffner 86] R. H. Heffner, D. W. Cooke, Z. Fisk, R. L. Hutson, M. E. Schillaci, J. L. Smith, J. O. Willis, D. E. MacLaughlin, C. Boekema, R. L. Lichti, A. B. Denison, J. Oostens, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1255 (1986).
- [Heffner 90] R. H. Heffner, J. L. Smith, J. O. Willis, P. Birrer, C. Baines, F. N. Gygax, B. Hitti, E. Lippelt, H. R. Ott, A. Schenck, E. A. Knetsch, J. A. Mydosh, D. E. MacLaughlin, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2816 (1990).
- [Helfrich 98] R. Helfrich, Dissertation TU Darmstadt, (1998).
- [Hellmann 96] P. Hellmann, G. Donnevert, S. Thomas, C. Geibel, G. Sparn, F. Steglich, *Czech. J. Phys.* **46**, 2591 (1996).

- [Hellmann 97] P. Hellmann, Dissertation TU Darmstadt (1997), unveröffentlicht.
- [Hill 70] H. H. Hill, *Nucl. Met.* **17**, 2 (1970).
- [Hinze 99] P. Hinze, TU Darmstadt, persönliche Mitteilung (1999).
- [Hlubina 95] R. Hlubina und T. M. Rice, *Phys. Rev B* **51**, 9253 (1995).
- [Jaccard 85] D. Jaccard und J. Flouquet, *J. Magn. Magn. Mater.* **47&48**, 45 (1985).
- [Jaccard 92] D. Jaccard, K. Behnia, J. Sierro, *Phys. Lett. A* **163**, 475 (1992).
- [Jaccard 95] D. Jaccard und J. Sierro, *Physica B* **206&207**, 625 (1995).
- [Jin 94] D. S. Jin, T. F. Rosenbaum, J. S. Kim, G. R. Stewart, *Phys. Rev. B* **49**, 1540 (1994).
- [Jin 96] D. S. Jin, S. A. Carter, T. F. Rosenbaum, J. S. Kim, G. R. Stewart, *Phys. Rev. B* **53**, 8549 (1996).
- [Joynt 86] R. Joynt, T. M. Rice, K. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1412 (1986).
- [Kadowaki 86] K. Kadowaki und S. B. Woods, *Sol. St. Com.* **58**, 507 (1986).
- [Kambe 96] S. Kambe, S. Raymond, H. Suderow, J. Mc Donough, B. Fåk, L. P. Regnault, R. Calemczuk, J. Flouquet, *Physica B* **223&224**, 135 (1996).
- [Kambe 97] S. Kambe, J. Flouquet, P. Lejay, P. Haen, A. de Visser, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 4917 (1997).
- [Kappler 80] J. P. Kappler, G. Krill, M. F. Ravet, G. Heinrich, A. Meyer, *J. Magn. Magn. Mater.* **15-18**, 965 (1980).
- [Kato 87] M. Kato, K. Machida, M. Ozaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, Suppl. 26-3, 1245 (1987).
- [Kato 88] M. Kato und K. Machida, *Phys. Rev. B* **37**, 1510 (1988).
- [Kazei 82] Z. A. Kazei, M. V. Levanidov, V. I. Sokolov, *Pribory i Tekhnika Eksperimenta* **1**, 196 (1982).
- [Kim 90] J. S. Kim, B. Andraka, C. S. Jee, S. B. Roy, G. R. Stewart, *Phys. Rev. B* **41**, 11073 (1990).
- [Kim 91] J. S. Kim, B. Andraka, G. R. Stewart, *Phys. Rev. B* **44**, 6921 (1991).

- [Kim 95] J. S. Kim und G. R. Stewart, *Phys. Rev. B* **51**, 16190 (1995).
- [Kierstead 76] H. A. Kierstead, *J. Low Temp. Phys.* **24**, 497 (1976).
- [Kitaoka 2000] Y. Kitaoka, H. Tou, K. Ishida, N. Kimura, Y. Ōnuki, E. Yamamoto, Y. Haga, K. Maezawa, *Physica B* **281&282**, 878 (2000).
- [Kleiman 90] R. N. Kleiman, D. J. Bishop, H. R. Ott, Z. Fisk, J. L. Smith, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1975 (1990).
- [Knetsch 93] E. A. Knetsch, Dissertation, Universität Leiden, Niederlande (1993), unveröffentlicht.
- [Knetsch 93a] E. A. Knetsch, G. J. Nieuwenhuys, J. A. Mydosh, R. H. Heffner, J. L. Smith, *Physica B* **186-188**, 251 (1993).
- [Knopp 88] G. Knopp, A. Loidl, R. Caspary, U. Gottwick, C.D. Bredl, H. Spille, F. Steglich, A.P. Murani, *J. Magn. Magn. Mater.* **74**, 341 (1988).
- [Koerner 99] S. Körner, Universität Augsburg (1999), persönliche Mitteilung.
- [Kondo 64] J. Kondo, *Prog. Theo. Phys.* **32**, 37 (1964).
- [Kromer 98] F. Kromer, R. Helfrich, M. Lang, F. Steglich, C. Langhammer, A. Bach, T. Michels, J. S. Kim, G. R. Stewart, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4476 (1998).
- [Kromer 98a] F. Kromer, R. Helfrich, M. Lang, F. Steglich, C. Langhammer, A. Bach, T. Michels, J. S. Kim, G. R. Stewart, *Chin. J. Phys.* **36**, 157 (1998).
- [Kronmüller 70] H. Kronmüller, *phys. stat. sol.* **40**, 295 (1970).
- [Kumar 87] P. Kumar und P. Wölfle, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1954 (1987).
- [Kund 95] M. Kund, Dissertation, TU München, Verlag Harri Deutsch, Reihe Physik, Band 50 (1995).
- [Lambert 86] S. E. Lambert, Y. Dalichaouch, M. B. Maple, J. L. Smith, Z. Fisk, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1619 (1986).
- [Lander 92] G. H. Lander, S. M. Shapiro, C. Vettier, A. J. Dianoux, *Phys. Rev. B* **46**, 5387 (1992).
- [Lang 86] M. Lang, Diplomarbeit, TU Darmstadt, unveröffentlicht (1986).
- [Lang 91] M. Lang, Dissertation, TU Darmstadt (1991).

- [Lang 99] M. Lang, R. Helfrich, F. Kromer, C. Langhammer, F. Steglich, G.R. Stewart, J.S. Kim, *Physica B* **259-261**, 608 (1999).
- [Langhammer 98] C. Langhammer, R. Helfrich, A. Bach, F. Kromer, M. Lang, T. Michels, M. Deppe, F. Steglich, G.R. Stewart, *J. Magn. Magn. Mater.* **177-181**, 443 (1998).
- [Langhammer 2000] C. Langhammer, Dissertation TU Dresden (2000).
- [Lapertot 93] G. Lapertot, R. Calemczuk, C. Marcenat, J.Y. Henry, J.X. Boucherle, J. Flouquet, J. Hammann, R. Cibir, J. Cors, D. Jaccard, J. Sierro, *Physica B* **186-188**, 454 (1993).
- [Lister 97] S.J.S. Lister, F.M. Grosche, F.V. Carter, R.K.W. Haselwimmer, S.S. Saxena, N.D. Mathur, S.R. Julian, G.G. Lonzarich, *Z. Phys. B* **103**, 263 (1997).
- [v. Loehneysen 96] H. von Löhneysen, *J. Phys. Condens. Matter* **8**, 9689 (1996).
- [Lonzarich 94] G.G. Lonzarich, College on Quantum Phases, ICTP Trieste (1994), unveröffentlicht.
- [Lonzarich 97] G.G. Lonzarich in „The Electron“, ed. M. Springford, Cambridge University Press (1997).
- [Machida 87] K. Machida und M. Kato, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1986 (1987).
- [Machida 87a] K. Machida und M. Kato, *Physica B* **148**, 54 (1987).
- [MacLaughlin 84] D.E. MacLaughlin, C. Tien, W.G. Clark, M.D. Lan, Z. Fisk, J.L. Smith, H.R. Ott, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1833 (1984).
- [Mao 88] S.Y. Mao, D. Jaccard, J. Sierro, Z. Fisk, J.L. Smith, *J. Magn. Magn. Mater.* **76-77**, 241 (1988).
- [Mathur 98] N.D. Mathur, F.M. Grosche, S.R. Julian, I.R. Walker, D.M. Freye, R.K.W. Haselwimmer, G.G. Lonzarich, *Nature* (London) **394**, 39 (1998).
- [Matsui 92] H. Matsui, S. Yanagida, T. Goto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 2941 (1992).
- [Mayer 86] H.M. Mayer, U. Rauchschwalbe, C.D. Bredl, F. Steglich, H. Rietschel, H. Schmidt, H. Wühl, J. Beuers, *Phys. Rev B* **33**, 3168 (1986).
- [McElfresh93] M. McElfresh, M.B. Maple, J.O. Willis, D. Schiferl, J.L. Smith, Z. Fisk, D.L. Cox, *Phys. Rev. B* **48**, 10395 (1993).

- [Millis 93] A. J. Millis, *Phys. Rev. B* **48**, 7183 (1993).
- [Modler 95] R. Modler, Dissertation TH Darmstadt (1995), unveröffentlicht.
- [Moriya 95] T. Moriya und T. Takimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 960 (1995).
- [Mota 99] A. C. Mota, E. Dumont, J.L. Smith, *J. Low. Temp. Phys.* **117**, 1477 (1999).
- [Mota 99a] A. C. Mota, E. Dumont, A. Amann, Y. Maeno, *Physica B* **259-261**, 943 (1999).
- [Nozières 80] P. Nozières und A. Blandin, *J. Physique* **41**, 193 (1980).
- [Ott 83] H. R. Ott, H. Rudigier, Z. Fisk und J. L. Smith, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1595 (1983).
- [Ott 84] H. R. Ott, H. Rudigier, T. M. Rice, K. Ueda, Z. Fisk, J. L. Smith, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1915 (1984).
- [Ott 85] H. R. Ott, H. Rudigier, Z. Fisk, J. L. Smith, *Phys. Rev. B* **31**, 1651 (1985).
- [Ott 86] H. R. Ott, H. Rudigier, E. Felder, Z. Fisk, J. L. Smith, *Phys. Rev. B* **33**, 126 (1986).
- [Ott 87] H. R. Ott, *Helv. Phys. Acta* **60**, 62 (1987).
- [Ott 92] H. R. Ott, *Int. J. Mod. Phys. B* **6**, 473 (1992).
- [Phillips 87] N. E. Phillips, R. A. Fisher, J. Flouquet, A. L. Giorgi, J. A. Olsen, G. R. Stewart, *J. Magn. Magn. Mater.* **63-64**, 332 (1987).
- [Pines 97] D. Pines, *Z. Phys. B* **103**, 129 (1997).
- [Pott 83] R. Pott und R. Schefzyk, *J. Phys. E* **16**, 445 (1983).
- [Ramirez 94] A. P. Ramirez, P. Chandra, P. Coleman, Z. Fisk, J. L. Smith, H. R. Ott, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 3018 (1994).
- [Rauchschwalbe 86] U. Rauchschwalbe, F. Steglich, H. Rietschel, *Europhys. Lett.* **1**, 71 (1986).
- [Rauchschwalbe 87] U. Rauchschwalbe, *Physica* **147B**, 1 (1987).
- [Rauchschwalbe 87a] U. Rauchschwalbe, C. D. Bredl, F. Steglich, K. Maki, P. Fulde, *Europhys. Lett.* **3**, 757 (1987).

- [Rauchschwalbe 87b] U. Rauchschwalbe, F. Steglich, G. R. Stewart, A. L. Giorgi, P. Fulde, K. Maki, *Europhys. Lett.* **3**, 751 (1987).
- [Reinders 94] P. H. P. Reinders, B. Wand, F. Steglich, G. Fraunberger, G. R. Stewart, G. Adrian, *Europhys. Lett.* **25**, 619 (1994).
- [Rosch 99] A. Rosch, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4280 (1999).
- [Sauls 94] für einen Überblick siehe: J. A. Sauls, *Adv. Phys.* **43**, 113 (1994).
- [Schefzyk 85] R. Schefzyk, J. Heibel, F. Steglich, R. Felten, G. Weber, *J. Magn. Magn. Mater.* **47&48**, 83 (1985).
- [Scheidt 98] E.-W. Scheidt, T. Schreiner, P. Kumar, G. R. Stewart, *Phys. Rev. B* **58**, 15153 (1998).
- [Scheidt 99] E.-W. Scheidt, T. Schreiner, G. R. Stewart, *J. Low Temp. Phys.* **114**, 151 (1999).
- [Schiller 98] A. Schiller, F. B. Anders, D. L. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3235 (1998).
- [Schilling 79] J. S. Schilling, *Adv. Phys.* **28**, 657 (1979).
- [Schmidt 94] A. Schmidt, Magnetostriktion und thermische Ausdehnung von Hochtemperatursupraleitern D82, Dissertation RWTH Aachen 1994.
- [Schmiedeshoff 92] G. M. Schmiedeshoff, Z. Fisk, J. L. Smith, *Phys. Rev. B* **45**, 10544 (1992).
- [Schmiedeshoff 93] G. M. Schmiedeshoff, Z. Fisk, J. L. Smith, *Phys. Rev. B* **48**, 16417 (1993).
- [Schmiedeshoff 94] G. M. Schmiedeshoff, Z. Fisk, J. L. Smith, *Phys. Rev. B* **49**, 658 (1994).
- [Schreiner 98] T. Schreiner, E.-W. Scheidt, G. R. Stewart, *Solid State Commun.* **108**, 53 (1998).
- [Schreiner 99] T. Schreiner, E.-W. Scheidt, G. R. Stewart, *Europhys. Lett.* **48**, 568 (1999).
- [Shoenberg 52] D. Shoenberg, Superconductivity, Cambridge University Press (1952).
- [Signore 95] P. J. C. Signore, B. Andraka, G. R. Stewart, M. W. Meisel, *Phys. Rev. B* **52**, 10315 (1995).
- [Sigrist 89] M. Sigrist und T. M. Rice, *Phys. Rev. B* **39**, 2200 (1989).
- [Sigrist 91] M. Sigrist und K. Ueda, *Rev. Mod. Phys.* **63**, 239 (1991).

- [Sigrist 99] M. Sigrist und D. F. Agterberg, *Prog. Theo. Phys.* **102**, 965 (1999).
- [Smith 84] J. L. Smith, Z. Fisk, J. O. Willis, B. Batlogg, H. R. Ott, *J. Appl. Phys.* **55**, 1996 (1984).
- [Sparn 88] G. Sparn, R. Caspary, U. Gottwick, A. Grauel, U. Habel, M. Lang, M. Nowak, R. Schefzyk, W. Schiebeling, H. Spille, M. Winkelmann, A. Zuber, F. Steglich, A. Loidl, *J. Magn. Magn Mater.* **76& 77**, 153 (1988).
- [Steglich 79] F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, H. Schäfer, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1892 (1979).
- [Steglich 96] F. Steglich, P. Gegenwart, C. Geibel, R. Helfrich, P. Hellmann, M. Lang, A. Link, R. Modler, G. Sparn, N. Büttgen, A. Loidl, *Physica B* **223&224**, 1 (1996).
- [Steglich 97] F. Steglich, P. Gegenwart, R. Helfrich, C. Langhammer, P. Hellmann, L. Donnevert, C. Geibel, M. Lang, G. Sparn, W. Assmus, G. R. Stewart, A. Ochiai, *Z. Phys. B* **103**, 235 (1997).
- [Steglich 98] F. Steglich, C. Geibel, R. Helfrich, F. Kromer, M. Lang, G. Sparn, P. Gegenwart, L. Donnevert, C. Langhammer, A. Link, J. S. Kim, G. R. Stewart, *J. Phys. Chem. Solids* **59**, 2190 (1998).
- [Steglich 2000] F. Steglich, N. Sato, T. Tayama, T. Lühmann, C. Langhammer, P. Gegenwart, P. Hinze, C. Geibel, M. Lang, G. Sparn, P. Thalmeier, W. Assmus, Proceedings M2S-HTSC-VI, Houston 2000, wird veröffentlicht in Physica C.
- [Steglich 2000a] F. Steglich, P. Gegenwart, C. Geibel, P. Hinze, M. Lang, C. Langhammer, G. Sparn, O. Trovarelli, *Physica B* **280**, 349 (2000).
- [Stewart 84] G. R. Stewart, Z. Fisk, J. L. Smith, H. R. Ott, F. M. Mueller, Proceedings of LT17, edited by U. Eckern, A. Schmid, W. Weber, H. Wühl (North Holland, Amsterdam, 1984), 321.
- [Stewart 2000] G. R. Stewart, persönliche Mitteilung (2000).
- [Swenson 97] C. A. Swenson, *Rev. Sci. Instrum.* **68**(2), 1312 (1997).
- [F. Thomas 96] F. Thomas, B. Wand, T. Lühmann, P. Gegenwart, G. R. Stewart, F. Steglich, J. P. Brison, A. Buzdin, L. Glémot, J. Flouquet, *J. Low. Temp. Phys.* **102**, 117 (1996).

- [S.Thomas 1999] S. Thomas, Dissertation, University of Florida, USA (1999).
- [S.Thomas 2000] S. Thomas, persönliche Mitteilung (2000).
- [Thompson 87] J. D. Thompson, M. W. McElfresh, J. O. Willis, Z. Fisk, J. L. Smith, M. B. Maple, *Phys. Rev. B* **35**, 48 (1987).
- [Thompson 87a] J. D. Thompson, *J. Magn. Magn. Mater.* **63&64**, 358 (1987).
- [Troć 71] R. Troć, W. Trzebiatowski, K. Piprek, *Bull. Acad. Pol. Sci. Scr. Chim.* **19**, 427 (1971).
- [Trovarelli 99] O. Trovarelli (1999), unveröffentlicht.
- [vanDijk 94] N. H. van Dijk, Dissertation, Universität Amsterdam (1994).
- [Villar 80] R. Villar, M. Hortal, S. Viera, *Rev. Sci. Instrum.* **51**(1), 27 (1980).
- [Volovik 85] G. E. Volovik und L. P. Gor'kov, *Sov. Phys. JETP* **61**, 843 (1985).
- [Wälti 2000] Ch. Wälti, H. R. Ott, Z. Fisk, J. L. Smith, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5616 (2000).
- [Weilnhhammer98] U. Weilnhhammer, J. S. Kim, E.-W. Scheidt, T. Schreiner, G. R. Stewart, *Solid State Commun.* **106**, 541 (1998).
- [Zieve 94] R. J. Zieve, D. S. Jin, T. F. Rosenbaum, J. S. Kim, G. R. Stewart, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 756 (1994).
- [Zieve 95] R. J. Zieve, T. F. Rosenbaum, J. S. Kim, G. R. Stewart, M. Sigrist, *Phys. Rev. B* **51**, 12041 (1995).
- [Ziman 75] J. M. Ziman : Prinzipien der Festkörpertheorie, Harri Deutsch, 2.Auflage, 1975.
- [Zwicknagl 92] G. Zwicknagl, *Adv. Phys.* **41**, 203 (1992).
- [Zwicknagl 93] G. Zwicknagl, *Phys. Bl.* **49**, 657 (1993).

Danksagung

Herzlich bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Frank Steglich, der mir die Anfertigung dieser Arbeit ermöglichte und dessen Beiträgen in vielen Gesprächsrunden ich Anleitung und Motivation verdanke.

Mein Dank gilt gleichfalls Herrn PD Dr. Michael Lang, von dessen umfangreichen apparativen Wissen ich ebenso profitiert habe wie von unzähligen Diskussionen über physikalische Fragen.

Den Diplomanden Herrn Dipl.-Phys. Thorsten Michels und Herrn Dipl.-Phys. Niels Oeschler danke ich für ihre engagierte Zusammenarbeit.

Bei Herrn Prof. Dr. G.R. Stewart sowie Dr. J.S. Kim aus Gainesville, USA und ebenso bei Herrn PD Dr. C. Geibel möchte ich mich für die Bereitstellung der in dieser Arbeit untersuchten Proben bedanken.

Mein ausgesprochender Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. Julian Sereni vom Centro Atomico in San Carlos de Bariloche, dem ich eine intensive Zusammenarbeit und viele fruchtbare Diskussionen während meines Aufenthalts in Argentinien verdanke.

Für ein ausgesprochen freundliches und kooperatives Arbeitsklima möchte ich mich bei Herrn Dipl.-Phys. Jens Müller, Herrn Dipl.-Phys. Christoph Langhammer, Herrn Dipl.-Phys. Micha Deppe, Dr. Octavio Trovarelli und Frau Nubia Caroca-Canales bedanken.

Allen Mitarbeitern des Instituts für Technische Physik an der TU Darmstadt sowie des Max-Planck-Instituts für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden gilt mein Dank für ihre große Hilfsbereitschaft und gute Zusammenarbeit.

Ein großes Dankeschön gilt meiner Freundin Britta Wolff, die meine Entscheidung für Dresden stets unterstützt hat.

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die vorliegende Dissertation wurde am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden unter der wissenschaftlichen Betreuung von Herrn Prof. Dr. Frank Steglich und Herrn PD Dr. Michael Lang angefertigt.

Ich erkenne die Promotionsordnung an.

